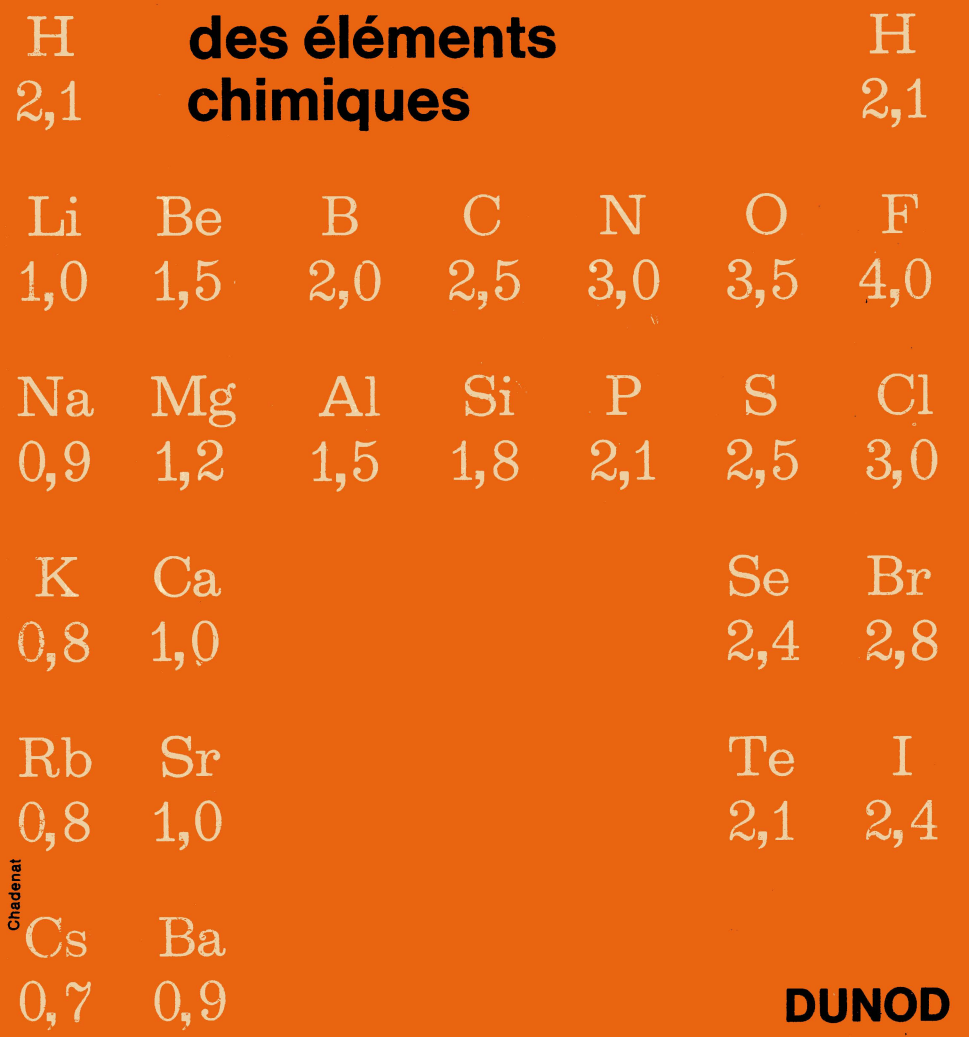
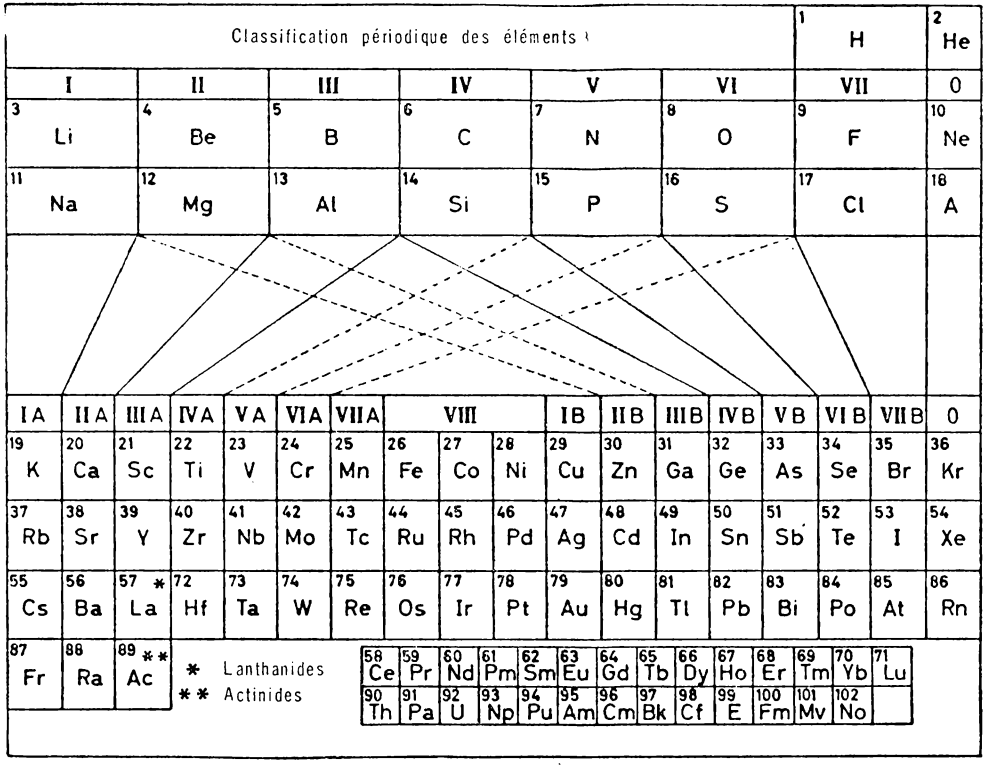
D. G. COOPER

# LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE




Chadenat

DUNOD


Classification périodique des éléments
1 H
2 He
I II III IV V VI VII 0
3 Li 4 Be 5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne
11 Na 12 Mg 13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 A
IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIII IB IIB IIIB IVB VB VIB VIIB 0
19 K 20 Ca 21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn 31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr
37 Rb 38 Sr 39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd 49 In 50 Sn 51 Sb 52 Te 53 I 54 Xe
55 Cs 56 Ba 57 * La 72 Hf 73 Ta 74 W 75 Re 76 Os 77 Ir 78 Pt 79 Au 80 Hg 81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn
87 Fr 88 Ra 89 ** Ac
* Lanthanides
** Actinides
58 Ce 59 Pr 60 Nd 61 Pm 62 Sm 63 Eu 64 Gd 65 Tb 66 Dy 67 Ho 68 Er 69 Tm 70 Yb 71 Lu
90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 E 100 Fm 101 Mv 102 No

# LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

## DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES

PAR

D. G. COOPER, B.Sc., F.R.I.C.

Chef du Département scientifique
du Birkenhead Technical College

TRADUIT PAR

F. PEROT

Ingénieur des Arts et Manufactures

DUNOD
PARIS
1967

Traduction, avec mises à jour de l'auteur,
de l'ouvrage publié en langue anglaise sous le titre :

THE PERIODIC TABLE

par Butterworths, London.

*Tous droits réservés.*

Toute reproduction, même partielle, de cet ouvrage est interdite. Une copie ou reproduction par quelque procédé que ce soit, photographie, microfilm, bande magnétique, disque ou autre, constitue une contrefaçon passible des peines prévues par la loi du 11 mars 1957 sur la protection des droits d'auteur.

# PRÉFACE

*Le système périodique, tel qu'il a été établi par Mendeleiev et d'autres chercheurs au cours de la seconde moitié du siècle dernier, propose un arrangement systématique des éléments au sein de leurs groupes naturels. La signification de cette classification s'étend bien plus loin, puisqu'elle a permis de prévoir avec quelque certitude les propriétés d'éléments inconnus et de leurs composés non encore découverts. Des aménagements ultérieurs fournirent la base théorique du système périodique et bientôt on atteignit le point où il fut possible de comprendre assez complètement les propriétés de valence des éléments et la nature de la liaison chimique. La systématisation de la Chimie minérale à l'intérieur du cadre du système périodique a formé la base du progrès de cette chimie et a permis les nouveaux développements qui sont devenus tellement importants au cours de ces dernières années.*

*Il importe que l'étudiant apprécie et comprenne très tôt le cadre à l'intérieur duquel se situe son sujet plutôt que de se trouver submergé par une information faite de détails juxtaposés. En présentant un exposé concis et lisible de la Classification périodique, M. Cooper a rendu un grand service à la Chimie minérale. Ce livre est particulièrement adapté à l'enseignement de propédeutique et des certificats de licence et peut être chaudement recommandé.*

L. E. H. BAWN.

# AVANT-PROPOS

Le développement classique de la Science s'est fait par des observations, des théories établissant la corrélation de ces observations, et des déductions des Théories dont la confrontation avec l'expérience était possible. La tendance générale a été vers la simplicité logique d'une théorie unique d'ensemble, bien que, même en considérant séparément chaque branche de la science, il apparaisse que ce stade n'a pas encore été atteint.

La Chimie apparaît à beaucoup de débutants comme faite d'une masse de faits sans rapport entre eux; ceci fait un grand appel à la mémoire, et par conséquent agit comme une barrière vis-à-vis de progrès ultérieurs. Ce n'est que lorsque cette barrière a été surmontée que le système caché derrière les faits apparaît lentement et que la chimie peut être considérée comme un tout logique. Les méthodes traditionnelles d'enseignement de cette discipline peuvent dans une certaine mesure être tenues pour responsables de cette prise de conscience tardive. Même la division commode entre chimies organique et minérale a l'inconvénient de retarder l'impression d'unité conséquence de l'application complète de la théorie atomique.

A un niveau intermédiaire, les étudiants considèrent souvent la chimie organique comme plus systématique que la chimie minérale. C'est qu'en effet une chimie minérale systématique demande une connaissance approfondie de la théorie atomique et de son application à la classification périodique. Ceci fait plus appel à la compréhension de l'étudiant que l'assimilation des faits de la chimie organique et le résultat peut être que celui-ci considère la chimie minérale comme un simple travail ingrat et besogneux.

Le présent petit travail est offert comme une tentative pour aider à rétablir l'équilibre entre les deux branches. Il consiste en une

collection d'essais sur la classification périodique expliquant la théorie atomique et expliquée par elle.

Puisque celle-ci représente le fondement logique de la chimie minérale, tous les faits mis en avant doivent être présentés d'une façon aussi logique que possible, en plaçant l'accent sur leurs relations avec le tableau d'ensemble. Il ne s'agit pas d'un travail exhaustif; c'est plutôt un problème de sélection et de mise en évidence de faits relativement peu nombreux.

Le plan de l'ouvrage est clair; après un exposé séparé sur chaque groupe la classification périodique est examinée dans son ensemble. La suite comporte des chapitres concernant quelques sujets particuliers, qui présentent des difficultés pour l'étudiant. Il est loisible à chacun d'inverser l'ordre de l'exposé en commençant à la page 54.

Il est fait mention des composés récemment découverts des gaz dits « inertes ». Des tables de constantes physiques sont données pour chaque groupe, accompagnées de quelques explications sur le sens des chiffres. Quelques notes concernant la position de l'hydrogène, la fréquence de la « paire d'électrons » inerte, la périodicité des relations de dimensions et la nature des chlorures, ont été ajoutées.

L'ouvrage a apparemment rendu service et l'auteur accueillerait avec plaisir toute suggestion permettant d'améliorer de futures éditions.

L'auteur présente ses remerciements à ses collègues de Birkenhead Technical College, qui l'ont aidé dans la préparation de ce livre.

# SOMMAIRE


PRÉFACE ..... V

AVANT-PROPOS ..... VII

CHAPITRE I. — **Groupe I** ..... 1
Les métaux alcalins (IA) ..... 2
Les métaux nobles (IB) ..... 4

CHAPITRE II. — **Groupe II** ..... 7
Le magnésium et les alcalino-terreux (II-A) ..... 7
Bérylium, zinc, cadmium, mercure (II-B) ..... 9

CHAPITRE III. — **Groupe III** ..... 13
Aluminium et sous-groupe III-A ..... 14
Bore et sous-groupe III-B ..... 15

CHAPITRE IV. — **Groupe IV** ..... 18
Carbone-silicium et sous-groupe IV-B ..... 19
Titane-zirconium-hafnium (III-A) ..... 21

CHAPITRE V. — **Groupe V** ..... 24
Azote, phosphore et sous-groupe V-B ..... 24
Vanadium, niobium, tantale (V-A) ..... 29

CHAPITRE VI. — **Groupe VI** ..... 32
Oxygène, soufre et sous-groupe VI-B ..... 33
Chrome, molybdène et tungstène (VI-A) ..... 37

CHAPITRE VII. — **Groupe VII** ..... 40
Les halogènes (VII-B) ..... 40
Manganèse, technetium et rhenium (VII-A) ..... 43

CHAPITRE VIII. — **Groupe VIII** ..... 46

CHAPITRE IX. — **Groupe 0. Les gaz rares** ..... 51

CHAPITRE X. — **La classification périodique** ..... 54

CHAPITRE XI. — **La structure de l'atome** ..... 63

CHAPITRE XII. — **Structures électroniques et dimensions des atomes** ..... 68

CHAPITRE XIII. — **Électropositivité et électronégativité** ..... 72

CHAPITRE XIV. — **Les éléments de transition** ..... 76

CHAPITRE XV. — **Les actinides** ..... 81

CHAPITRE XVI. — **Abondance relative des éléments** et formes sous lesquelles ils apparaissent dans la nature ..... 84

CHAPITRE XVII. — **Radio-activité et stabilité nucléaire** ..... 87

CHAPITRE XVIII. — **La série électrochimique** ..... 90

CHAPITRE XIX. — **Tables de constantes physiques** ..... 93

ANNEXE I. — **Position de l'hydrogène dans la classification périodique** ..... 104

ANNEXE II. — **La paire inerte d'électrons** ..... 106

ANNEXE III. — **Relations périodiques de dimensions des atomes et des ions** ..... 108

ANNEXE IV. — **Chlorures de quelques éléments** ..... 110

INDEX ..... 111

CHAPITRE I

# GROUPE I

**Éléments caractéristiques :**

**Lithium 2.1**
**Sodium 2.8.1**

| **Sous-groupe A :** | **Sous-groupe B :** |
|---|---|
| **Potassium 2.8.8.1** | **Cuivre 2.8.18.1** |
| **Rubidium 2.8.18.8.1** | **Argent 2.8.18.18.1** |
| **Caesium 2.8.18.18.8.1** | **Or 2.8.18.32.18.1** |

Les éléments caractéristiques, lithium et sodium, ressemblent étroitement à ceux du sous-groupe A et forment avec eux les métaux alcalins. Le cuivre, l'argent et l'or sont connus sous le nom de métaux nobles, ou métaux pour monnaies.

A l'intérieur de ces sous-groupes, les métaux montrent d'étroites relations de famille entre eux, mais il y a des différences anormalement importantes entre les deux sous-groupes. Ainsi, tous les alcalins sont fortement électropositifs, alors que les métaux nobles ne le sont que faiblement et sont peu réactifs. Pratiquement la seule propriété commune aux deux sous-groupes est que tous deux présentent la valence 1. Ceci est la valence normale pour les alcalins et l'argent, mais une valence auxiliaire pour le cuivre et l'or. A cause de cette valence commune, il y a quelques cas de composés isomorphes. Il n'y a pas de raison particulière pour qu'existent des ressemblances plus grandes.

## SOUS-GROUPE I-A : LES MÉTAUX ALCALINS

Les métaux alcalins sont tous mous, d'un blanc argenté qui se ternit rapidement à l'air. Il est facile de les couper avec un couteau. Leurs points de fusion sont bas, décroissant constamment lorsque le numéro atomique croît du lithium (180 °C) au caesium (28 °C). Leurs densités également sont faibles, passant d'environ 0,53 pour le lithium à 1,90 pour le caesium. Les volumes atomiques sont par conséquent élevés ; dans chaque cas ces éléments ont les volumes atomiques les plus forts de leurs périodes respectives.

La conductibilité électrique est très élevée pour tous les métaux alcalins et de même aussi leur capacité d'émettre des électrons sous l'impact de la lumière. Le potassium et le caesium ont tous deux été utilisés pour la construction de cellules photo-électriques. Ce dernier élément est le métal le plus apte à cet usage.

La grande réactivité chimique de ces métaux apparaît le mieux dans la violence croissante de leurs réactions avec l'eau. Ils continuent en fait à réagir avec la glace à des températures très basses. Les hydroxydes produits sont dans tous les cas des solides à haut point de fusion, très stables sous l'action de la chaleur, mais aisément dissous dans l'eau pour donner des solutions fortement basiques.

La nature électropositive de ces éléments apparaît dans les propriétés de leurs hydroxydes et de leurs sels. Tous les sels courants sont complètement solubles dans l'eau, même les carbonates, et les solutions sont très fortement ionisées. Les sels de lithium sont les moins ionisés et certains peuvent apparemment devenir de covalence. Les sels sont en général plus stables sous l'action de la température que les sels correspondants des autres métaux. Par exemple les carbonates ne se décomposent pas en dessous de leurs points de fusion qui sont élevés, à part une légère décomposition du carbonate de lithium. Les bicarbonates alcalins sont les seuls qui puissent être obtenus sous forme de solides stables à la température ordinaire.

Les chlorures, et autres halogénures ont des points de fusion élevés et conduisent l'électricité à l'état fondu. La méthode habituelle de préparation des métaux alcalins est l'électrolyse de chlorures fondus. Il est nécessaire d'abaisser le point de fusion par addition d'autres chlorures sous forme d'impuretés. Le potassium,

le rubidium et le cæsium, de plus, montrent leur forte électroposivité par la formation de perhalogénures, par exemple $KI_3$.

Les métaux alcalins réagissent avec l'hydrogène par chauffage pour donner des hydrures solides, à l'apparence de sels. Ces derniers ont des points de fusion élevés et par électrolyse au voisinage du point de fusion donnent l'hydrogène à l'anode. Leur structure doit donc être $M^+H^-$.

Les propriétés d'électroposivité et la grande réactivité des métaux alcalins sont naturellement expliquées par leur structure atomique et leurs volumes atomiques importants. Il suffit d'ôter un seul électron pour obtenir la structure stable des gaz rares. Dans le cas du lithium, le volume atomique est déjà comparativement fort, et comme le volume atomique croît avec le numéro atomique, l'unique électron de valence est de plus en plus facilement retiré, c'est-à-dire que les éléments sont de plus en plus électropositifs. Ceci est illustré par les chiffres donnés à la p. 93. La monoélectrovalence et le volume atomique important favorisent tous deux la formation de cathions, $M \rightarrow M^+$ conformément aux règles de Fajans.

La chimie des métaux alcalins est par conséquent celle de leurs ions, car il n'y a qu'une très faible tendance à la formation de complexes. Ceci est dû d'une part à la grande stabilité de la structure ionique aisée à atteindre et d'autre part à l'instabilité de toute structure covalente aisée à atteindre.

En comparant les sels correspondants des différents métaux alcalins, on constate une tendance décroissante à l'hydratation lorsque le numéro atomique augmente. Presque tous les sels de lithium sont hydratés et beaucoup de sels de sodium sont hydratés ou hygroscopiques. Peu de sels de potassium sont hydratés ou hygroscopiques. On peut comparer à ce titre les nitrates, chlorures, chromates et bichromates de sodium et potassium. Aucun sel courant du rubidium ou du caésium n'est hydraté. Le fait qu'il s'agit d'une propriété des ions métalliques est mis en évidence par la comparaison de leurs mobilités, qui vont en croissant en allant de $Li^+$ à $Cs^+$ (voir tableau page 93). Bien que l'ion de lithium non hydraté soit le plus petit de tous, il se déplace plus lentement à cause de son grand degré d'hydratation. Les hydratations relatives des ions sont en accord avec les règles de Fajans, car la tendance à la réaction $M \rightarrow M^+$ doit être l'opposé de la facilité avec laquelle peut être obtenue la réaction inverse $M^+ \rightarrow M$. L'hydra-

tation, grâce aux électrons procurés par l'oxygène tend à provoquer cette réaction inverse qui est la plus facile pour le lithium et très difficile pour les ions cæsium.

Alors que tous les composés des métaux alcalins sont incolores, à moins que le radical acide soit coloré, ils communiquent tous une couleur à la flamme. Les spectres de flamme sont dus à l'excitation des électrons situés le plus à l'extérieur de l'atome métallique, qui passent sur des orbites à niveau d'énergie plus élevé. Lorsque un électron retourne sur son orbite d'origine, la différence d'énergie est émise sous forme de radiation électromagnétique. Dans le cas des métaux alcalins, les différences d'énergie sont suffisamment faibles pour que la radiation soit dans le domaine visible du spectre.

Pour la majorité de leurs propriétés, donc, les métaux alcalins se ressemblent étroitement, et les différences sont seulement d'intensité. Il y a cependant, plutôt davantage de différence entre le lithium et le sodium, qu'entre tout autre couple de métaux voisins dans le sous-groupe.

## LES MÉTAUX NOBLES

Les trois métaux : cuivre, argent et or montrent une gradation assez bien marquée de leurs propriétés, quoique l'argent présente des anomalies sous quelques aspects. Il y a très peu de ressemblances avec les métaux alcalins et beaucoup plus de propriétés en commun avec les métaux de transition qui les précèdent immédiatement dans chaque période.

Les métaux nobles ont des points de fusion élevés (aux alentours de 1 000 °C), sont relativement mous et aisément malléables et ductiles; l'or peut être battu en feuilles si fines qu'elles laissent passer la lumière. Les densités sont importantes et s'élèvent avec le nombre atomique : 8,93, 10,50, 19,32 sont respectivement les 3 valeurs. Les volumes atomiques sont faibles. Celui de l'or est à peu près le même que celui de l'argent et seulement un peu plus fort que celui du cuivre. Dans chacune de leur période, ces éléments ont presque le volume atomique le plus faible à l'exception du groupe VIII des métaux de transition (voir page 102). Ces éléments sont très bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

Leur séduisant poli, leur résistance à la corrosion, ajouté au fait

qu'on les trouve à l'état natif, ont rendu ces métaux à la fois utiles et désirables à l'homme depuis les temps les plus reculés et ils ont été utilisés dans la plupart des systèmes monétaires.

Ces métaux ne sont attaqués que par les acides qui sont en même temps oxydants : acide nitrique, ou acide sulfurique concentré et chaud, dans le cas du cuivre et de l'argent, tandis qu'il faut aller jusqu'à l'eau régale pour attaquer l'or. Les surfaces de cuivre et d'argent se ternissent en présence de substance contenant du soufre et le cuivre se recouvre lentement d'un film d'oxyde, processus naturellement accéléré par chauffage.

Les oxydes et autres composés de ces métaux sont très facilement réduits, et les métaux eux-mêmes peuvent être facilement déplacés des solutions de ces composés par un métal vil (autre que noble). L'argent et l'or peuvent être récupérés, finement divisés, à partir de leurs composés par simple chauffage.

Ces métaux peuvent tous présenter la valence 1. Dans le cas du cuivre, la valence la plus stable est 2 et les substances où il est monovalent sont soit insolubles, soit complexes. Dans le cas de l'argent, la valence 1 est stable et seuls les oxydants les plus puissants, le forceront à apparaître avec la valence 2. Pour l'or la valence correspondant à un état stable est 3, et il ressemble au cuivre à l'état cuivreux avec la valence 1. Dans chaque cas les composés du métal monovalent sont incolores alors que les composés à valences supérieures sont colorés. Les composés halogénés cuivreux ressemblent aux halogénures d'argent, car ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'amoniaque. Les halogénures de l'or monovalent sont instables.

Outre leur valence variable et quelques composés colorés, ces métaux ont la propriété de transition de présenter une activité catalytique. Leur structure électronique comprend dans chaque cas une avant-dernière couche de 18 électrons avec un seul électron sur la couche extérieure. Ce seul électron est insuffisant pour rendre stable le groupe de 18 ce qui demande au moins deux électrons sur la couche externe (avec, bien sûr, une charge positive du noyau plus forte de la quantité correspondante). Il y a très peu de différence d'énergie entre l'orbite du 18$^{e}$ électron de l'avant-dernière couche et l'orbite immédiatement disponible sur la couche extérieure. Il est donc possible à un, deux électrons supplémentaires de devenir disponibles pour des manifestations de valence, de telle sorte que ces métaux sont chacun les derniers de leur période à

montrer des propriétés de transition. La limite de la série de transition dépend de la définition utilisée; ces éléments peuvent être considérés comme de transition dans l'état où ils manifestent leurs plus hautes valences.

Le fait qu'un seul électron soit aisément disponible explique la bonne conductivité électrique de ces métaux. La structure électronique explique également les propriétés chimiques, car un élément n'est très réactif que s'il existe une structure beaucoup plus stable qu'il puisse atteindre aisément en réagissant. Dans le cas présent, aucune structure ionique qu'il soit possible d'atteindre n'est stable. La faible charge ionique est compensée par l'instabilité du groupe de 18 électrons en tant que groupe extérieur et par la petite dimension (faible volume atomique) de telle sorte que les ions attirent puissamment les électrons et que le passage de $M^+$ à M est facile.

Le potentiel d'ionisation du cuivre est environ le double de celui du cæsium. Il augmente lorsqu'on va du cuivre à l'or, alors qu'il diminue du lithium au cæsium. D'un autre côté l'ion $Ag^+$ n'est apparemment pas très hydraté, à en juger par sa mobilité. Il n'est pas possible d'étudier $Cu^+$ ou $Au^+$, et $Cu^{++}$ qui est fortement hydraté, n'est pas directement comparable.

Ces métaux donnent aisément des complexes covalents, au sein desquels ils acquièrent une structure beaucoup plus stable par mise en commun d'électrons, en général 8 au total. La capacité du cuivre et de l'argent de s'unir par coordinence avec l'ammoniaque est bien connue et utilisée en analyse. De même façon tous les métaux s'unissent aux radicaux cyanures et thiosulfate. Alors que le cuivre et l'argent donnent quelques composés électrovalents simples, il apparaît que tous les composés de l'or sont covalents et fréquemment complexes.

Dans ce sous-groupe existe donc une tendance à l'électropositivité qui décroît en sens inverse du numéro atomique, à la différence de ce qui se passe pour les métaux alcalins. L'explication peut en être trouvée dans le volume atomique spécialement faible de l'argent et encore plus de l'or. Ceci est un aspect d'un phénomène général, la contraction des lanthanides. Dans les sous-groupes des éléments de transition, de V-A à VIII, précédant immédiatement les métaux nobles, nous rencontrerons une décroissance analogue de l'électropositivité en sens inverse du numéro atomique, de sorte que sous cet angle aussi les métaux nobles font paraître leurs propriétés de transition.

CHAPITRE II

# GROUPE II

**Éléments caractéristiques :**

**Béryllium 2.2**
**Magnésium 2.8.2**

**Sous-groupe A :**

**Calcium 2.8.8.2**
**Strontium 2.8.18.8.2**
**Baryum 2.8.18.18.8.2**
**Radium 2.8.18.32.18.8.2**

**Sous-groupe B :**

**Zinc 2.8.18.2**
**Cadmium 2.8.18.18.2**
**Mercure 2.8.18.32.18.2**

Dans le groupe II se présente un phénomène qui sera également rencontré dans le groupe III, à savoir que le premier élément caractéristique se rapproche du sous-groupe B, alors que le second est plus proche du sous-groupe A. Le second élément est toujours plus électropositif que le premier et les sous-groupes A sont plus électropositifs que les sous-groupes B. Dans le groupe I cependant, la différence entre les sous-groupes est beaucoup plus grande que celle existant entre le lithium et le sodium.

## LE MAGNÉSIUM ET LES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX

Ils constituent une série de métaux bien graduée, qui ne le cède qu'aux métaux alcalins en ce qui concerne le caractère électropositif. La tendance à l'électropositivité s'accroît dans l'ordre : Mg → Ca → Sr → Ba → Ra et le même ordre est observé lorsqu'on fait la comparaison de la plupart des propriétés de ces éléments. Le radium est évidemment bien plus important pour sa radio-activité que pour ses propriétés chimiques, bien que celles-ci montrent qu'il s'insère dans la série.

Ces métaux sont légers, plutôt mous et très réactifs. Ils réagissent avec l'eau avec une force croissante : le magnésium seulement après chauffage, mais les autres avec l'eau froide, de façon exothermique. Le magnésium seul peut être utilisé comme matériau de construction, habituellement sous forme d'alliage avec l'aluminium, car sous forme massive, il n'est oxydé qu'en surface. Tous ces métaux sont obtenus par électrolyse des chlorures fondus et non par réduction chimique.

Le magnésium présente quelques différences avec les autres métaux, bien qu'il s'agisse surtout d'une question de degré. Son hydroxyde est beaucoup moins soluble et plus facilement décomposé par la chaleur. Le magnésium ne donne pas de couleur à la flamme, à la différence des trois autres métaux, et il forme plus facilement des composés organiques. Un exemple de cette dernière propriété est donné par les réactifs si utiles de Grignard, au sein desquels le magnésium laisse paraître une forte ressemblance avec le zinc.

Ces métaux sont tous uniquement bivalents, chacun ayant deux électrons de plus que le gaz inerte le précédant. Les composés sont incolores, à moins que le radical acide ne soit coloré, et fortement ionisés, bien que moins fortement que ceux des métaux alcalins. Ils sont d'une façon générale plus fortement hydratés que les composés correspondants des métaux alcalins, bien que, là encore, il y ait une décroissance marquée du degré d'hydratation lorsque le numéro atomique croît. Ceci apparaît, par exemple, par comparaison des chlorures : les chlorures de magnésium et de calcium cristallisent avec $6H_2O$, mais sont déliquescents, alors que le chlorure de baryum donne des cristaux stables ne contenant que $2H_2O$ (cf. également les sulfates).

Les oxydes et les hydroxydes des alcalino-terreux sont fortement basiques et ne présentent aucune propriété acide. Les sels ne sont par conséquent jamais très hydrolysés en solution. L'ordre général de solubilité des sels est : Mg > Ca > Sr > Ba. Il y a une différence plus importante entre le magnésium et les autres lorsqu'on compare les sulfates que dans le cas de la plupart des autres sels. L'ordre est inverse pour les fluorures qui, seuls de tous les halogénures, sont modérément solubles, ainsi que pour les hydroxydes dont il a été parlé plus haut.

Tous ces métaux forment très peu de sels complexes. Le magnésium, qui en forme le plus, diffère là encore quelque peu par l'in-

tensité de ses propriétés, bien que l'ordre de gradation soit encore observé. Dans presque tous les cas, les complexes sont formés avec des composés organiques contenant de l'oxygène agissant comme « donneur » d'électron. C'est le cas des réactifs de Grignard qui réagissent par coordinence avec l'éther et ensuite avec d'autres composés oxygénés.

La tendance décroissante à former des complexes, ainsi qu'à l'hydratation des composés, correspond aux dimensions croissantes des ions métalliques pris dans le même ordre. Ceci correspond également aux volumes atomiques croissants. Dans chaque période, les alcalino-terreux viennent juste derrière les alcalins à ce point de vue. Ceci explique aussi pourquoi ce groupe dans son ensemble est le second dans l'ordre d'électropositivité.

## BÉRYLLIUM. ZINC. CADMIUM. MERCURE

Ces éléments ne présentent pas la gradation régulière des propriétés montrée par les groupes précédents. Le béryllium montre de fortes ressemblances avec l'aluminium; ceci est un exemple des relations en diagonale qui se rencontrent dans les premiers groupes. Le mercure jouit d'un ensemble de propriétés qui le rendent unique, bien que l'argent soit peut-être l'élément avec lequel il présente le plus de ressemblance. Le zinc et le cadmium font apparaître un certain nombre de points de ressemblances avec le magnésium et le calcium; d'une façon générale il n'y a pas autant de divergence entre les sous-groupes du groupe II que ceux du groupe I, bien qu'évidemment il y ait encore un certain nombre de différences.

Bien que, comme il a été dit, les quatre éléments : béryllium, zinc, cadmium, mercure, ne forment pas un groupe homogène, il ne semble pas y avoir d'arrangement plus satisfaisant au sein du groupe II que celui adopté. Le béryllium a certaines propriétés qui le rapprochent du zinc et du cadmium, mais que n'a pas le magnésium (par exemple la solubilité des fluorures, et la plus grande tendance à former des composés de covalence), si bien qu'il n'est pas possible de l'inclure dans les métaux alcalino-terreux. Il n'existe pas davantage de justification pour placer le magnésium entre le béryllium et le zinc. Dans chaque cas le magnésium provoque une discontinuité par certaines propriétés. Alors que le magnésium et les éléments du sous-groupe II-A présentent une

électropositivité croissante, le béryllium et les éléments du sous-groupe II-B sont de moins en moins électropositifs lorsque le numéro atomique croît. La plus grande différence, cependant, se trouve entre le cadmium et le mercure. Ce dernier ne réagit qu'avec des acides oxydants et est très facilement déplacé de ses composés par des réducteurs ou même par simple chauffage, comme dans le cas de l'argent et de l'or.

Le béryllium, le zinc et le cadmium réagissent tous assez facilement avec les acides dilués, et les deux premiers aussi avec les bases alcalines. Ces métaux ne s'oxydent que superficiellement à l'air à la température ambiante. Le béryllium entre dans la composition de nombreux alliages; le zinc et le cadmium sont utilisés comme métaux de revêtement. Lorsque le zinc est pur, il résiste beaucoup mieux à l'attaque des acides que le métal commercial ordinaire, de telle sorte qu'on peut laisser de côté le fait qu'il est moins réactif que le béryllium. Le cadmium est encore moins réactif que le zinc.

Les oxydes et hydroxydes de béryllium et de zinc sont amphotères, ce qui constitue une importante différence avec le magnésium. Le béryllium et le zinc se ressemblent encore par leur capacité de former des acétates et d'autres sels basiques. L'oxyde de cadmium est basique et l'hydroxyde est probablement insoluble dans les bases alcalines en excès, bien que celles-ci soient fortement adsorbées par l'hydroxyde précipité. L'oxyde mercurique est basique et ne montre aucune propriété acide. Les quatre oxydes ainsi que les sulfures montrent la même structure covalente en treillis.

Ces éléments sont uniformément bivalents; même le mercure, dans les composés mercureux, montre la valence 2. Le comportement des composés en tant qu'électrolytes n'est cependant pas tout à fait net. Les composés du béryllium ne sont habituellement que très peu ionisés; les halogénures par exemple ont des points de fusion relativement bas et sont mauvais conducteurs, y compris les fluorures (aussi bien à l'état fondu qu'en solution).

Les sels de zinc et de cadmium sont ionisés de façon considérable, mais les renseignements sur ce point sont contradictoires et incomplets. En ce qui concerne les halogénures aucun des deux fluorures n'est volatil. Les chlorure, bromure et iodure de zinc fondent à des températures inférieures à 500 °C comme l'iodure de cadmium. Ils sont tous solubles de façon appréciable dans les solvants organiques, aussi bien que dans l'eau. Les solutions aqueuses

conduisent l'électricité, mais ceci peut être dû, au moins en partie, à l'hydrolyse. Les bromure et chlorure de cadmium, d'autre part, fondent au-dessus de 500 °C et ne sont pas très solubles dans les solvants organiques. Pour un chlorure un point de fusion situé au-dessus de 500 °C est normalement considéré comme correspondant à l'électrovalence et au-dessous de 500 °C à la covalence. Des mesures de conductivité indiquent que la principale ionisation est du type :

$$CdCl_2 \rightleftarrows CdCl^+ + Cl^-$$

la réaction d'ionisation complète étant moins avancée. Il y a également une certaine tendance à former des complexes.

Pour la plupart, les sels de mercure ne sont pas ionisés de façon appréciable, à l'exception du fluorure de mercure et des sels des oxacides forts, acides nitrique et perchlorique.

L'examen du degré d'hydratation de sels variés montre que les composés du béryllium cristallisent habituellement avec $4H_2O$. La raison pour laquelle ce chiffre n'est pas dépassé est vraisemblablement que la covalence maximale du béryllium est limitée à 4. Les sels de zinc sont à peu près tous fortement hydratés, alors qu'en moyenne les sels de cadmium le sont légèrement moins et ont moins tendance à l'hygroscopie. Les composés du mercure diffèrent nettement des autres en étant habituellement anhydres — un point de ressemblance avec l'argent — sauf les quelques sels ionisés d'oxacides où l'anion peut être hydraté par 1 ou $2H_2O$.

Tous ces métaux forment facilement des complexes, en raison de leur tendance à réagir par covalence. Dans le cas du béryllium, la plupart des complexes comportent des liaisons avec l'oxygène, rarement avec l'azote. Le zinc et le cadmium forment de nombreux composés comportant des liaisons avec le carbone aussi bien qu'avec l'azote, le soufre, etc... mais le zinc semble former avec l'oxygène une liaison plus stable que le cadmium. Le mercure est à part pour la stabilité de sa liaison avec le carbone et la fragilité de sa liaison avec l'oxygène. Il forme aussi des complexes où entrent l'azote, le soufre et des halogènes.

Le mercure diffère des autres éléments par un certain nombre de points importants dont quelques-uns ont déjà été mentionnés. Il est plus volatil que tout autre métal; il a une tension de vapeur appréciable à la température ambiante et bout à 357 °C en donnant une vapeur mono-atomique. Il y a peu de métaux bouillant

au-dessous de 1 000 °C, mais le zinc et le cadmium en font tous deux partie puisqu'ils bouent respectivement à 906 et 764 °C. La réactivité comparativement faible du mercure est à mettre en parallèle avec ses potentiels d'ionisation et d'électrode très élevés. Ce métal est aisément déplacé de ses composés par des agents réducteurs. Le fluorure mercurique est difficilement soluble et ionisé. Le chlorure est soluble de façon appréciable, mais le bromure et l'iodure sont presque insolubles. Par ces solubilités, le mercure fait preuve d'une ressemblance plus étroite avec l'argent qu'avec le cadmium ou le zinc. Il n'a pas tendance à accroître la covalence au-delà de deux par formation de complexe. Quatre électrons mis en commun semblent lui suffire. Ceci est sans exemple et difficile à expliquer. La monovalence apparaissant dans les composés mercureux, au sein desquels existe un lien entre deux atomes de mercure (Hg-Hg), est également inhabituelle et difficile à comprendre. Les autres caractères de son comportement suggèrent que dans cet élément nous avons le premier exemple de la « paire inerte », d'électrons (voir annexe II), comme pour l'étain et le plomb par exemple (voir p. 107). Comme seul le mercure a deux électrons sur la couche externe, ceci signifie qu'il se comporte sous certains aspects comme un gaz inerte, par exemple en donnant facilement une vapeur mono-atomique à une température peu élevée.

Les éléments les plus lourds dans chacun des sous-groupes B suivants montrent cette tendance à ce qu'une paire d'électrons devienne inerte et dans cette propriété apparaît une relation horizontale plutôt que verticale du mercure dans la Classification périodique.

CHAPITRE III

# GROUPE III

**Éléments caractéristiques :**

**Bore 2.3**
**Aluminium 2.8.3**

**Sous-groupe A :**

**Scandium 2.8.9.2**
**Yttrium 2.8.18.9.2**
**Lanthane 2.8.18.18.9.2**
**à Lutecium 2.8.18.32.9.2**
**Actinium 2.8.18.32.18.9.2**
**et les actinides jusqu'à 103**
**2.8.18.32.32.9.2**

**Sous-groupe B :**

**Gallium 2.8.18.3**
**Indium 2.8.18.18.3**
**Thallium 2.8.18.32.18.3**

De même qu'au sein du groupe II il y avait moins de différence entre les sous-groupes que dans le groupe I, les sous-groupes du groupe III présentent entre eux moins de différences que ceux du groupe II. Les éléments du sous-groupe A, le plus électropositif des deux, sont moins électropositifs que les métaux alcalins et font preuve de tendances affirmées à former des composés de covalence. Dans l'ensemble, l'aluminium a plus de ressemblance avec le sous-groupe A et il y a une nette gradation des propriétés en allant de l'aluminium au scandium, yttrium, lanthane et actinium. Le bore, seul élément non métallique du groupe, forme une série avec le gallium, indium et le thallium bien que ce dernier présente plusieurs différences importantes avec l'indium. Dans les deux sous-groupes, les éléments ont une électropositivité croissante dans l'ordre donné, à l'exception des lanthanides étudiés plus loin.

Ce groupe III diffère des groupes I et II sous plusieurs aspects. C'est le premier groupe à contenir un élément non métallique, le

bore, qui est incapable de former un ion simple. Tous les éléments de ce groupe sont rares sauf l'aluminium qui se classe troisième dans l'ordre d'abondance des éléments de la croûte terrestre. Le sous-groupe A est compliqué par la présence en son sein de 15 lanthanides et probablement de 15 actinides, y compris les éléments transuraniens. Les lanthanides et les actinides seront traités plus en détail par la suite (voir chap. X et XV).

## ALUMINIUM ET SOUS-GROUPE A

Ces éléments sont réactifs, mais cependant plutôt moins que les éléments correspondants du groupe II. L'aluminium réagit avec les bases alcalines aussi bien qu'avec les acides, sauf l'acide nitrique. Il forme facilement un film d'oxyde; l'oxyde et l'hydroxyde sont amphotères, mais insolubles dans l'eau. Ces métaux forment habituellement des composés par covalence, le seul halogénure à être de nature ionique étant le fluorure. L'aluminium ressemble à plusieurs points de vue au gallium, avec lequel il est le plus souvent classé, ainsi qu'au scandium; mais la série B-Al-Ga ne présente pas une gradation régulière et l'arrangement présenté ici est considéré comme intéressant. Les oxyde et hydroxyde de scandium sont faiblement basiques. L'yttrium, le lanthane et l'actinium donnent des oxydes et hydroxydes de basicité croissante. L'oxyde de lanthane est presque aussi basique que l'oxyde de calcium et réagit de la même façon avec l'eau.

Les composés d'aluminium forment aisément des complexes avec un grand nombre de molécules donneuses d'électrons. De même ses composés sont souvent hydratés, comme le sulfate et les aluns. La tendance à la formation de complexes décroît en descendant le sous-groupe A. Ceci correspond parfaitement à une électropositivité croissante.

Les sels d'aluminium sont hydrolysés de façon appréciable, ce qui correspond bien à la nature faiblement basique de sonh ydroxyde. Les sels de lanthane sont beaucoup moins hydrolysés. Contrairement à ce qui se passe habituellement au sein d'un groupe de la classification périodique, la série des lanthanides montre une décroissance progressive et graduelle de l'électropositivité lorsque le numéro atomique croît, à cause de la diminution de la taille des ions résultant de la contraction des lanthanides. Ainsi la basicité

des hydroxydes décroît lentement et des sels comme les nitrates se décomposent à des températures progressivement plus basses; les complexes deviennent plus stables. Ces caractéristiques sont utilisées dans certaines méthodes de séparation.

La décroissance de la taille des ions, accompagnée par une décroissance de la basicité, ont pour résultat que l'yttrium a des propriétés très semblables à celles des plus lourds des lanthanides. L'effet de la contraction des lanthanides se retrouve dans beaucoup d'éléments lourds, de numéro atomique supérieur à 71, lorsqu'on les compare avec les premiers membres de leurs groupes respectifs (voir p. 59).

Les lanthanides, qui sont parfois appelés « éléments de transition intérieurs » ont les propriétés de transition caractéristiques : l'activité catalytique, la coloration des ions et le paramagnétisme. Certains d'entre eux présentent une valence variable, quoique la valence 3 soit la plus stable et la plus fréquente. Le scandium et l'yttrium sont des éléments de transition normaux, à en juger par leurs structures atomiques, mais cependant ne présentent pas cette dernière propriété de transition, car les trois électrons possibles sont toujours utilisés.

L'actinium, dont la chimie n'a que récemment été étudiée en détail, est encore plus électropositif que le lanthane auquel, cependant, il ressemble étroitement. Les solubilités de la plupart de ses composés, y compris les sels doubles, sont proches de celles des composés du lanthane, ce qui rend les séparations très difficiles. L'atome d'actinium n'est que légèrement plus grand que celui du lanthane ce qui explique son électropositivité légèrement supérieure.

## BORE ET SOUS-GROUPE B

Le bore à l'état d'élément n'est réactif que s'il est finement divisé. C'est alors un agent réducteur, ayant une forte affinité pour l'oxygène, ce qui apparaît également dans les borates. Il forme aussi des liaisons stables avec l'azote, le soufre et les halogènes et réagit avec de nombreux métaux pour former des borures et donner naissance aux borates et aux borohydrures. Il forme de nombreux complexes comportant des liaisons avec le carbone, l'oxygène, l'azote et occasionnellement d'autres éléments non métalliques. Au sein de tous ces composés, le bore forme des liaisons de

covalence, et si le composé est ionisé, le bore se trouve dans l'anion comme dans les borates.

Le gallium, l'indium et le thallium sont tous des métaux, mais avec une forte tendance à former des covalences plutôt que des électrovalences. Ces métaux ont des points de fusion assez bas, le gallium est tout juste solide à la température ambiante, mais des points d'ébullition élevés. Les chaleurs d'oxydation sont faibles, de sorte que les oxydes sont bien plus facilement réduits que l'alumine. Ces métaux réagissent aisément avec les halogènes et les halogénures font apparaître leur électropositivité croissante. Dans le cas du gallium, seul le fluorure est de structure ionique (cf. aluminium) alors que pour l'indium, le chlorure est ionique et le bromure partiellement ionisé. Le fluorure thallique est ionique, mais les autres halogénures thalliques sont instables et donnent facilement des composés thalleux, de sorte qu'il est difficile de les étudier.

L'hydroxyde de gallium est amphotère, mais beaucoup plus acide que l'hydroxyde d'aluminium et facilement soluble dans l'ammoniaque. L'hydroxyde d'indium est un acide faible avec des propriétés acides très atténuées. L'oxyde thallique — il n'y a pas d'hydroxyde — est franchement basique. L'hydroxyde de bore (acide borique) se place naturellement en tête de cette série, en faisant abstraction de l'hydroxyde d'aluminium. La tendance à la formation de complexes s'accroît en passant du gallium au thallium, ce qui est le contraire de ce à quoi on aurait pu s'attendre d'après la nature des hydroxydes.

La valence stable du gallium et de l'indium est 3, celle du groupe. Le thallium présente également cette valence, mais est plus stable à l'état monovalent, dans lequel il ressemble aux métaux alcalins par beaucoup de propriétés. La monovalence est expliquée par le comportement de « paire inerte » de deux électrons de la couche externe, phénomène arrivant couramment pour les éléments lourds et rencontré pour la première fois avec le mercure, précédant immédiatement le thallium. L'indium est monovalent dans une certaine mesure, mais dans cet état est oxydé, même par l'eau, alors que le thallium n'est oxydé de la valence 1 à la valence 3 qu'avec difficulté. Le gallium présente apparemment la valence 2 au sein de quelques composés, comme le bichlorure qui posa un problème jusqu'à ce que l'on ait pu montrer que sa structure était $Ga^+(GaCl_4)^-$. Ceci signifie que le gallium présente un comportement

de « paire inerte », bien que dans une moindre mesure que les deux autres. Ce type de comportement se rencontre parmi les éléments lourds et dans les premières périodes lorsque le numéro du groupe croît.

On voit qu'il existe un échelonnement de propriétés depuis le bore, non métallique, jusqu'au thallium assez fortement électropositif, bien qu'il ne soit pas facile de tirer de conclusion générale en raison du comportement particulier du thallium.

On pourrait commenter quelque peu la faculté remarquable du bore de former avec l'hydrogène des liaisons où manque un électron, acquérant ainsi la valence apparente de 4. Les hydrures de bore en résultant sont volatils, facilement hydrolysés et ont été beaucoup étudiés en raison même des problèmes posés par leur structure. La similitude du bore et du gallium a été récemment démontrée par le fait que le gallium forme quelques composés où manque un électron, correspondant à certains hydrures de bore. Les dérivés métalliques et les produits de substitution du bore par le radical alkyl de ces hydrures de bore sont connus les uns et les autres.

CHAPITRE IV

# GROUPE IV

**Éléments caractéristiques :**

**Carbone : 2.4**
**Silicium : 2.8.4**

| A | B |
|---|---|
| **Titane 2.8.10.2** | **Germanium 2.8.18.4** |
| **Zirconium 2.8.18.10.2** | **Étain 2.8.18.18.4** |
| **Hafnium 2.8.18.32.10.2** | **Plomb 2.8.18.32.18.4** |

Dans ce groupe et dans les suivants, les deux éléments caractéristiques forment une série bien marquée avec le sous-groupe B, alors que dans le groupe I, ils formaient une série avec le sous-groupe A. Ces éléments peuvent tous compléter leurs octets par simple covalence, avec la valence du groupe égale à 4. L'octet est entièrement mis en commun et par conséquent stable, en particulier lorsque la configuration résultante est celle d'un gaz inerte, ce qui est le cas avec les éléments caractéristiques et le sous-groupe B. Il y a de nombreux points de ressemblance entre les sous-groupes, lorsqu'on compare des composés où les éléments présentent la valence du groupe. Ces ressemblances disparaissent pour des valences inférieures.

Dans les deux sous-groupes, les éléments deviennent d'autant plus électropositifs que le numéro croît, bien que le changement ne soit guère marqué au sein du sous-groupe A. Dans le sous-groupe B, il existe une valence de 2 dont la stabilité va croissant, dû à la « paire inerte » d'électrons. Dans le sous-groupe A, les valences inférieures de 3 et 2 sont rencontrées, mais ceci vient de ce que les éléments correspondants appartiennent à la série de transition et non du comportement de la « paire inerte ». Dans ce

sous-groupe, la valence élevée devient d'autant plus stable que le numéro atomique est élevé. C'est l'inverse qui est vrai pour le sous-groupe B.

## CARBONE, SILICIUM ET SOUS-GROUPE B

Ces éléments montrent une transition depuis l'élément caractéristique non métallique, le carbone, jusqu'au métal, le plomb. Ceci apparaît dans les propriétés électriques par exemple : le carbone et le silicium, sous une forme cristalline du type de celle du diamant ont des conductibilités négligeables, le germanium est semi-conducteur, et l'étain et le plomb ont la conductibilité de véritables métaux. Tous ces éléments donnent des bioxydes et ceux-ci montrent une gradation analogue, car ceux du carbone et du silicium sont acides, alors que le bioxyde de germanium est amphotère, mais est plus soluble dans les bases que dans les acides. Les bioxydes d'étain et de plomb sont également amphotères, mais d'acidité décroissante; le dernier est un puissant oxydant.

Le carbone et le silicium sont relativement inertes. Le carbone est attaqué par les acides oxydants, et le silicium par les bases. Le germanium est attaqué par les acides oxydants ou par des bases dans des conditions oxydantes. L'étain est plus réactif. Il se dissout dans les acides dilués et est également attaqué par une base alcaline bouillante. Le plomb est encore plus réactif, bien que cela soit masqué par l'insolubilité de beaucoup de ses composés. Les cinq éléments se ressemblent par leur capacité de former des hydrures volatils et des dérivés alkyl volatils.

La chimie du carbone est essentiellement gouvernée par la grande stabilité des liaisons carbone-carbone, que ce soit en chaîne ou en anneau. Ce phénomène s'étend même à des liaisons multiples entre atomes de carbone; des liaisons multiples se forment également entre le carbone et l'oxygène, l'azote et quelques autres éléments. C'est dans le cas de quelques composés seulement que le carbone présente une valence inférieure à 4. Le silicium, à cause de la plus grande faiblesse du lien Si—Si, a une chimie moins vaste. Il n'y a pas de liaison multiple ni de composé bivalent stable. La liaison Si—O—Si est cependant stable, permettant la structure de complexe à molécule géante de quelques silicates.

Il existe une autre raison pour la stabilité des composés du car-

bone. Cet élément a une covalence maximum de 4, de sorte que les composés de covalence normale de 4 ne peuvent se comporter en accepteurs d'électrons. Dans le cas du silicium, la covalence maximum est 6, de sorte que l'eau, puissant donneur, est capable d'attaquer des composés comme les tétrahalogénures qui sont complètement hydrolysés. Les tétrahalogénures de germanium sont presque entièrement hydrolysés, mais dans le cas de l'étain et du plomb, un équilibre s'établit; ceci est dû à la plus grande basicité de ces deux éléments et il y a même quelques signes d'ionisation. Le seul tétrahalogénure de plomb est le tétrachlorure, ce qui est significatif de la plus grande instabilité du plomb à l'état tétravalent.

Le germanium, l'étain et le plomb forment des monoxydes, des bihalogénures et d'autres composés bivalents. Dans le cas du germanium les composés sont instables et réducteurs. Les bihalogénures, quoique ne possédant pas le caractère de sels, sont très volatils et semblent être formés par coordinence de l'halogène au métal. Comme cette liaison complète l'octet pour l'atome de germanium, on ne peut dire qu'il s'agisse d'un exemple du comportement de « la paire inerte d'électrons ».

Les composés stanneux sont plus stables que les composés germaneux. Ils ont une structure de sels, bien qu'également réducteurs. Les composés plombeux sont encore plus stables, mais ne sont pas réducteurs. Dans les deux cas il y a nettement présence d'une « paire inerte » d'électrons au sein de l'ion, et l'ion plombeux est plutôt plus stable que l'ion stanneux.

Il se trouve habituellement que le nombre de composés complexes formés croît avec le poids atomique au sein du sous-groupe B. Dans le cas présent, ceci est vrai jusqu'à l'étain. Par exemple, le silicium forme des halogénures complexes : les sels de l'acide fluosilicique $SiF_6H_2$. Le germanium forme des composés semblables et également d'autres où le chlorure remplace le fluor. L'étain forme des complexes stables avec les quatre halogènes. Le plomb ne donne des halogénures complexes qu'avec le fluor et le chlore, et ceux-ci sont plutôt instables en raison de la forte tendance du plomb à retourner à l'état ionique bivalent.

## SOUS-GROUPE A : TITANE, ZIRCONIUM, HAFNIUM

Dans les anciennes formes de la classification périodique, ce sous-groupe comprenait le thorium, qui est maintenant classé comme le second élément dans la série des actinides. Il n'y a pas plus de justification à l'inclusion du thorium qu'à celle du cérium (qui dans quelques classifications est apparu dans le groupe IV) ou à la disposition des éléments de transition en différents groupes correspondant à leurs différentes valences. Cependant, le fait d'omettre le thorium introduit la difficulté de faire ressortir les tendances du groupe à partir du comportement de deux éléments seulement puisque l'hafnium est très semblable au zirconium par ses propriétés.

La structure électronique du titane est 2.8.(8 + 2)2. Il présente une valence de deux très instable et est un réducteur énergique avec la valence de 3, de sorte que l'état le plus stable est celui où les quatre électrons de valence possibles sont utilisés. Les structures du zirconium et de l'hafnium sont semblables et leurs états correspondant à des valences faibles sont encore moins stables que dans le cas du titane.

Ces métaux ont des points de fusion très élevés et à haute température se combinent énergiquement avec l'oxygène, l'azote et le carbone. Ils sont par conséquent très difficiles à préparer à l'état pur, la meilleure méthode étant la pyrolyse des tétraiodures volatils sur un filament de tungstène. A cause de son affinité pour l'oxygène et l'azote aux températures élevées, le titane est un additif de valeur pour les aciers; de toutes petites quantités ont un effet important sur leur résistance. L'effet est l'évacuation d'impuretés gazeuses, effet connu comme le « scavenging », ou nettoyage. Le zirconium se comporte de la même façon et ces deux métaux sont aussi utilisés dans les équipements de haut vide pour retirer les dernières traces d'air.

Ces métaux sont très inertes aux températures ordinaires. Ils ne sont pas attaqués à froid par les acides concentrés, mais le sont à chaud par un nombre limité d'acides. Une chaleur modérée est également nécessaire pour que réagissent les halogènes.

L'hafnium, n° 72, situé immédiatement après les lanthanides, présente de façon marquée l'effet de la contraction des lanthanides (p. 59) et a les mêmes rayons atomique et ionique que le

zirconium, aux erreurs expérimentales près. Ceci rend compte de l'extraordinaire ressemblance de ces éléments par leurs propriétés, comme déjà indiqué. Ils sont plus étroitement parents que deux lanthanides adjacents et en conséquence sont très difficiles à séparer. La méthode actuellement en faveur est l'échange d'ions, en utilisant les tétrachlorures dans le méthanol.

Les trois éléments forment des carbures comme TiC, qui sont très durs, très réfractaires et très résistants aux attaques chimiques. Ces composés ressemblent au carbure de silicium, mais n'ont pas leurs homologues dans le sous-groupe IV-B. Une autre différence entre les sous-groupes est que les métaux du sous-groupe IV-A ne forment pas d'hydrures volatils.

Ces trois métaux forment des nitrures par chauffage énergique dans l'azote. Ceux-ci sont stables et infusibles. Ils ont la configuration du chlorure de sodium et présentent une certaine conductibilité, de sorte qu'il est possible qu'ils contiennent l'ion nitrure $N^{3-}$. Cependant, ces faits peuvent aussi être interprétés comme signifiant que les composés sont interstitiels.

Ces éléments forment des bioxydes qui se ressemblent beaucoup entre eux. Ils sont stables, blancs, réfractaires, très résistants à l'attaque des acides, bien qu'ils soient lentement attaqués par des alcalis fondus. Les hydroxydes correspondants constituent une série dont l'acidité est décroissante. Ce sont souvent des substances colloïdales perdant aisément leur eau. L'hydroxyde de titane, fraîchement précipité, se dissout aussi dans les acides pour donner des sels titaniques. Les hydroxydes de zirconium et d'hafnium sont plus basiques qu'acides, car ils se dissolvent aisément dans les acides, mais seulement avec difficulté dans les bases.

Les tétrahalogénures sont tous des substances covalentes volatiles qui sont fortement hydrolysées, même en solution acide. Le zirconium et l'hafnium présentent une tendance légèrement plus marquée à former des sels d'oxacides que le titane.

Les composés titaniques peuvent être réduits assez aisément à l'état de valence 3; les composés en résultant sont de puissants réducteurs et ne sont stables qu'en atmosphère d'hydrogène. Des composés d'halogènes bivalents ont également été préparés, ainsi que des bi et tri halogénures de zirconium et d'hafnium. Ceux-ci sont tous instables, réducteurs énergiques réagissant immédiatement avec l'air ou l'eau. Ces composés sont colorés, ce qui est usuel pour des métaux de transition.

Ces métaux forment tous un grand nombre de complexes, surtout avec des « ligands » (1) contenant de l'oxygène, en particulier les dérivés « chelatés » β-diketone. Le nombre de composés tend à diminuer en passant du titane à l'hafnium.

Dans l'ensemble, par conséquent, ces propriétés tendent à montrer qu'il existe quelqu'accroissement de l'électroposivité du titane à l'hafnium.

(1) « ligands » : éléments coordinateurs.

CHAPITRE V

# GROUPE V

**Éléments caractéristiques :**

**Azote 2.5**
**Phosphore 2.8.5**

| A | B |
|---|---|
| **Vanadium 2.8.11.2** | **Arsenic 2.8.18.5** |
| **Niobium 2.8.18.11.2** | **Antimoine 2.8.18.18.5** |
| **Tantale 2.8.18.32.11.2** | **Bismuth 2.8.18.32.18.5** |

Comme pour le groupe IV, les éléments caractéristiques forment une série bien marquée avec ceux du sous-groupe B. Il y a plutôt moins de points de ressemblance entre les deux sous-groupes que dans le groupe IV et ces ressemblances sont limitées aux composés où les éléments présentent la valence du groupe. Ainsi les phosphates, les arseniates, les vanadates (et des composés similaires) ont un certain nombre de propriétés en commun, comme leurs structures et leurs solubilités. Dans les deux sous-groupes, la valence est variable, mais pour des raisons différentes. Dans le sous-groupe B, existe une tendance croissante à l'électropositivité avec le numéro atomique.

## AZOTE, PHOSPHORE ET SOUS-GROUPE B

Ces éléments forment une série graduée depuis l'azote gazeux et entièrement non-métallique, jusqu'au bismuth, métal caractérisé, bien que cet élément ne soit pas, bien sûr, très électropositif. Le plus grand écart de propriétés est celui qui existe entre l'azote et le phosphore. L'azote peut former des liaisons multiples, y compris

celles entre deux atomes d'azote : $N \equiv N$ et cette simple molécule covalente de masse faible est très volatile. Le phosphore est apparemment moins capable de former des liaisons multiples et la molécule a la forme d'un tétraèdre $P_4$ avec de simples liaisons entre chaque paire d'atomes. Cette molécule, plus lourde, est beaucoup moins volatile que celle d'azote, et l'arsenic qui forme une molécule semblable $As_4$ est légèrement moins volatil encore. Le phosphore et l'arsenic ont cependant des points d'ébullition beaucoup plus bas que ceux des éléments du groupe IV. L'antimoine et le bismuth peuvent former des liaisons métalliques et ont des points d'ébullition plus comparables avec ceux de l'étain et du plomb.

Le phosphore ressemble à l'arsenic et à l'antimoine par le fait qu'il présente le phénomène d'allotropie; dans chaque cas existent une variété jaune non-métallique, et une autre forme se rapprochant davantage d'un métal. La forme métallique est déjà la plus stable dans le cas de l'arsenic, alors que le bismuth ne présente que la forme métallique. L'azote présente la forme curieuse de l'azote actif, mais ceci peut difficilement être considéré comme une modification allotropique.

L'azote n'est pas très réactif sous la forme gazeuse ordinaire, nécessitant une température très élevée avant de réagir de façon appréciable avec l'oxygène, bien que plusieurs oxydes stables puissent être obtenus par d'autres voies. Il réagit cependant avec des métaux comme le magnésium à des températures modérées.

Le phosphore est beaucoup plus réactif vis-à-vis de l'oxydation et se combine avec tous les métaux. Les autres éléments sont de moins en moins facilement oxydés lorsque le poids atomique croît. Ceci est mis en évidence par la température à laquelle il faut les chauffer avant qu'ils brûlent. Le phosphore se combine avec l'oxygène à la température ordinaire (dans le cas de la variété jaune), mais l'arsenic, l'antimoine et le bismuth doivent être chauffés à des températures progressivement croissantes. L'arsenic et l'antimoine ont en commun avec l'azote et le phosphore la faculté de former des composés binaires avec les métaux. Ces composés sont plus stables que les nitrures et les phosphures et se trouvent communément à l'état naturel.

Chaque élément a 2 électrons *s* et trois électrons *p* sur la couche externe et il lui manque trois électrons pour présenter la structure des gaz rares. Il est évidemment impossible aux anions stables

d'exister en solution avec une triple charge négative et la façon la plus facile de compléter l'octet est de former trois covalences. Chaque élément forme des composés de ce type, laissant une paire d'électrons non mis en commun. L'azote avec la covalence 3 est un énergique donneur d'électrons, et par là arrive à un octet entièrement mis en commun. Il est impossible à l'azote de présenter la covalence 5, puisque son nombre de coordination est limité à 4, mais il peut aisément perdre un électron et devenir 4 fois covalent et 1 fois électrovalent. A la différence de l'azote, le phosphore et les autres éléments peuvent dilater l'octet, devenant ainsi 5-covalents. Cette forme, stable pour le phosphore, est d'une stabilité décroissante pour les autres éléments. Leurs dimensions croissant, cependant, les éléments sont de plus en plus électropositifs, et les ions métalliques $M^{3+}$ ou intervient une paire inerte, apparaissent un peu pour l'arsenic, de façon appréciable pour l'antimoine, et sont communs parmi les sels de bismuth. Finalement, de même qu'un volume atomique important favorise les pertes d'électrons, un petit volume atomique favorise la formation d'anions, et certains indices tendent à prouver uniquement dans le cas de l'azote, la formation de $N^{3-}$. Ceci peut se produire dans le cas des nitrures de zirconium, de titane et de quelques autres métaux, qui ont un réseau ionique et sont conducteurs de l'électricité à l'état fondu.

Tous ces éléments forment des hydrures volatils du type simple $XH_3$. Ces composés constituent une série présentant une stabilité thermique et des caractères basiques décroissants. Ainsi, $NH_3$ forme facilement des coordinences avec des protons pour donner le cathion stable $NH_4^+$, probablement à cause des propriétés de l'azote, énergique donneur d'électrons. La phosphine montre une coordinence beaucoup plus faible avec les protons et donne le radical phosphonium $PH_4^+$ très instable. Avec l'arsine cette propriété est presque entièrement absente. La bismuthine $BiH_3$ est très difficile à préparer. Son existence ne fut prouvée que par la technique des traceurs en utilisant un isotope radioactif du bismuth. C'est le plus instable des cinq hydrures. Parallèlement aux hydrures existent des séries de dérivés alkyl et aryl. Dans le cas de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, un, deux ou les trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués, mais dans le cas de l'antimoine et du bismuth, seuls des dérivés avec les trois atomes d'hydrogène substitués sont connus. Ces dérivés sont d'une stabilité décroissante en remontant la série.

En plus de l'ammoniac, l'azote forme un certain nombre d'autres hydrures où existent souvent au moins deux atomes d'azote liés ensemble. Ceci est un signe de la stabilité de la liaison N—N aussi bien que celle de la liaison N—H. Comme la liaison P—P n'est pas aussi stable, nous trouvons peu de preuve d'un tel comportement, mais il existe une diphosphine instable $P_2H_4$, analogue à l'hydrazine. Les autres éléments ne forment pas ce type d'hydrure, mais donnent des composés substitués alkyl et aryl avec deux atomes d'arsenic, d'antimoine ou de bismuth liés.

Référence a déjà été faite aux nombreux oxydes de l'azote. Ils sont exceptionnels par le fait que les anhydrides des acides azotés communs : $N_2O_3$ et $N_2O_5$, ne sont pas les oxydes les plus stables et que les oxydes stables sont neutres plutôt qu'acides. L'acide nitrique ne diffère pas seulement de l'acide orthophosphorique par la formule, mais aussi en étant moins stable sous l'action de la chaleur, un acide beaucoup plus fort et un fort oxydant. De plus tous ses sels sont solubles, alors que beaucoup de phosphates sont insolubles. L'acide nitreux est un acide faible et diffère de l'acide phosphoreux par sa stabilité bien inférieure.

Les oxydes et oxacides de phosphore, d'arsenic et d'antimoine forment de séries bien marquées. Chaque élément donne un trioxyde et un pentoxyde. Le premier existe sous forme de dimère. Le trioxyde phosphoreux réagit violemment avec l'eau et $As_2O_3$, $Sb_2O_3$ se dissolvent dans l'eau pour donner des acides faibles de force décroissant dans l'ordre indiqué ci-dessus. $P_2O_3$ n'a pas de propriétés basiques, mais les oxydes arsénieux et antimonieux font preuve de solubilité dans les acides et l'antimoine peut donner un certain nombre de sels. L'acide phosphoreux est réducteur, mais les acides correspondants de l'arsenic et de l'antimoine n'ont pas grande tendance à être oxydés. Les trois acides présentent la propriété habituelle des polyhydroxyacides de former une série d'acides condensés (ou de leurs sels), en chauffant les acides libres ou leurs dérivés métalliques.

Le phosphore s'oxyde aisément jusqu'au pentoxyde (la forme dimère) qui réagit vigoureusement avec l'eau pour donner l'acide phosphorique; le produit final est l'acide orthophosphorique $PO_4H_3$. L'arsenic et l'antimoine nécessitent tous deux des oxydants pour être transformés en pentoxydes. Le pentoxyde d'arsenic est très soluble dans l'eau pour donner $AsO_4H_3$. Cet acide est très semblable à l'acide phosphorique par les solubilités et les structures

des sels correspondants ainsi que par les séries d'acides condensés et de leurs sels obtenus par chauffage. Un ou plusieurs fragments acides de phosphore ou d'arsenic peuvent remplacer les oxydes de molybdène ou de tungstène dans leurs acides pour donner des hétéropolyacides.

Le pentoxyde d'antimoine est légèrement soluble dans l'eau et donne une solution très faiblement acide; l'acide antimonique colloïdal peut être obtenu par hydrolyse du pentachlorure d'antimoine. Ce produit est soluble dans les acides minéraux. Les antimoniates diffèrent des arseniates et ressemblent probablement plus étroitement aux tellurates, car on a pu montrer que leur structure est de la forme $M[Sb(OH)_6]$.

Le trioxyde de bismuth diffère fortement du trioxyde d'antimoine car il est seulement basique; il ne donne aucun composé défini avec l'eau. Il montre quelques signes d'oxydation plus poussée dans des conditions rigoureuses, lorsqu'il est fondu avec de la soude caustique et du peroxyde de sodium. Le produit connu sous le nom de bismuthate de sodium, n'est pas un corps pur et peut difficilement être comparé avec les antimoniates.

Ces éléments forment tous des trihalogénures qui mettent mieux en évidence la gradation du groupe que les oxydes ou les oxacides. Ainsi, à l'exception du trifluorure d'azote, tous les trihalogénures sont plus ou moins hydrolysés. Les autres trihalogénures d'azote sont tout de suite complètement hydrolysés en donnant de l'ammoniac et un acide hypohalogéneux. Il n'y a pas bien sûr d'acide hypofluoreux. La faiblesse de la liaison azote-halogène est encore prouvée par la nature explosive des halogénures. Les trihalogénures de phosphore sont aussi complètement hydrolysés, mais pour donner de l'acide phosphoreux et un acide halogéné. L'action est lente dans le cas du trifluorure et rapide pour les autres trihalogénures. Les trihalogénures d'arsenic sont hydrolysés de la même façon mais l'action est renversée par l'addition d'acides halogénés. Dans le cas de l'antimoine et du bismuth, l'hydrolyse, également réversible, s'arrête au stade des oxyhalogénures et ces derniers ont des caractères de sels. La nature plus électropositive du bismuth est prouvée davantage encore par son trifluorure qui est électrovalent et par son trichlorure qui est partiellement ionisé.

L'azote ne donne pas de pentahalogénures, alors que le phosphore forme un pentafluorure, un pentachlorure et un pentabromure. L'arsenic ne donne qu'un pentafluorure, alors que l'anti-

moine forme aussi un pentachlorure. Le bismuth ne donne pas de pentahalogénures. Dans l'ensemble, par conséquent, la stabilité de la covalence 5 décroît en allant du phosphore au bismuth.

Les pentahalogénures de phosphore sont rapidement hydrolysés en deux étapes en passant par l'oxyhalogénure. Les pentafluorures d'arsenic et d'antimoine sont stables, mais sont des agents fluorants. Le pentachlorure d'antimoine forme un hydrate. Ce pentachlorure est fortement dissocié par la chaleur.

L'arsenic, l'antimoine et le bismuth donnent tous un certain nombre de composés complexes de plusieurs types. Ces atomes peuvent agir comme donneurs d'électrons à l'état trivalent exactement comme le fait l'hydrogène. Ils peuvent aussi agir comme accepteurs au même état de valence (à la différence de l'azote) et alors un octet est entièrement mis en commun outre la paire d'électrons non utilisée, qui par conséquent joue le rôle d'une paire inerte. Troisièmement, ils peuvent jouer le rôle d'accepteurs à l'état pentavalent; dans ce cas il n'y a pas de paire inerte, mais un groupe de douze électrons mis en commun. Le fluorure complexe, $K[SbF_6]$ en est un bon exemple.

## SOUS-GROUPE A : VANADIUM, NIOBIUM, TANTALE

Bien que, traditionnellement, ce groupe renferme le protoactinium, cet élément ne sera pas inclus ici, pour les raisons exposées au début du chapitre IV. C'est le troisième membre de la famille des actinides.

Le vanadium est comparativement rare et les autres éléments le sont encore plus. Ces métaux sont difficiles à extraire et normalement disponibles comme éléments constituants de ferroalliages qui sont utilisés pour préparer une série d'aciers alliés de valeur. De petites quantités de vanadium agissent, comme le manganèse ou le titane comme évacuateurs d'oxygène alors que de plus grandes quantités donnent de la résistance. Le niobium et le tantale présentent une forte résistance à l'attaque chimique, propriété partagée avec leurs alliages, qui sont aussi précieux dans les applications où la tenue à une température élevée est nécessaire.

Le vanadium est attaqué par les acides oxydants et par les halogènes. Il réagit avec l'oxygène et le soufre à température élevée. Le niobium est attaqué par les halogènes, mais pas de façon appré-

ciable par les acides, et le tantale est encore plus inerte. Il ne réagit qu'au prix d'un chauffage considérable.

Ces métaux forment une série de transition caractéristique, montrant une valence variable, des composés colorés (en particulier dans les états de valence inférieurs) et une activité catalytique notable dans le cas du pentoxyde de vanadium.

Le vanadium peut montrer une valence comprise entre 2 et 5. Dans les états de valence 2 et 3, il forme des oxydes basiques qui donnent un certain nombre de sels colorés, qui sont des réducteurs. A l'état de valence 4, il est amphotère, donnant des sels de vanadyl avec le radical $VO^{3+}$ et aussi des vanadites instables. La valence 5 est la plus stable. Le pentoxyde de vanadium est acide, donnant des vanadates ordinairement incolores, mais est aussi faiblement basique et absorbe des acides forts pour donner des sels de vanadyl contenant le radical $VO^{3+}$ vanadyl.

Le niobium et le tantale sont très semblables, sont toujours trouvés ensemble et sont difficiles à séparer. La raison de leur ressemblance est l'effet de la contraction des lanthanides qui rend leurs volumes atomiques sensiblement les mêmes. Le niobium forme un oxyde NbO et il peut aussi exister dans la forme trivalente où il fait preuve d'un fort pouvoir réducteur. Il n'est pas certain qu'il puisse avoir la valence 4 et sa valence la plus commune est 5. Le pentoxyde est amphotère, mais beaucoup plus basique qu'acide, et résistant à l'attaque par n'importe quel réactif sauf à température élevée. Le tantale lui est semblable sous beaucoup d'aspects. Le pentoxyde est encore moins facilement attaqué que celui de niobium, mais l'oxyde hydraté fraîchement précipité est soluble à la fois dans les acides et les alcalis fondus.

Considérant les trois métaux, qui sont tous stables sous la forme pentavalente, on verra que les valences les plus basses deviennent moins stables quand le numéro atomique croît. Les quelques composés de faible valence ne sont pas de nature ionique dans le cas du niobium et du tantale, et ces métaux ont des propriétés de métaux nobles comme en ont les éléments de transition restant des seconde et troisième longues périodes.

Les vanadates, niobiates et tantalates qui sont formés à partir des pentoxydes et des alcalis ont quelques propriétés en commun avec les phosphates et les arseniates, donnant une relation générale de groupe, mais il y a aussi quelques différences. Il y a dans tous les cas des acides condensés ou isopoly, mais ceux-ci s'inter-

changent ou s'interpénètrent plus aisément dans le cas des oxacides de vanadium, niobium et tantale, qui par conséquent montrent quelque ressemblance avec les oxacides de chrome. Les acides plus simples existent dans une solution fortement alcaline, et comme le *p*H décroît les acides donnent les formes plus condensées. Dans les acides forts, les oxydes peuvent être précipités, et dans le cas du vanadium, l'oxyde peut se dissoudre dans un excès d'acide.

Le vanadium forme un pentafluorure; le niobium et le tantale forment tous les pentahalogénures. Tous ces composés sont volatils et sont hydrolysés par l'eau, donnant des oxyhalogénures d'abord avec le vanadium et le niobium. Le tantale ne forme pas d'oxyhalogénures aussi aisément que les deux autres, et ceci est la base de la méthode usuelle de séparation du niobium. Le vanadium forme un oxychlorure et un oxybromure du type $VOX_3$, en plus d'un oxyfluorure. Ceux-ci sont volatils et probablement covalents; bien que quelques composés du radical vanadyl soient semblables à des sels, avec une conductibilité appréciable en solution.

Le nombre de complexes donnés par ces métaux diminue en général lorsque le numéro atomique croît. Ceci et l'acidité décroissante des oxydes tendrait à indiquer une électropositivité croissante en « descendant » le groupe; mais il est impossible de considérer le niobium et le tantale comme plus électropositifs que le vanadium, en raison de leur absence de réactivité et de composés ioniques simples. Ces faits discordants constituent une chose à laquelle on peut s'attendre lorsque l'on considère la classification périodique dans son ensemble. Voir la section portant ce titre et le diagramme qui y est donné (p. 54).

Les éléments du sous-groupe III-A ont les structures électroniques qui en font le premier groupe de transition, mais ils ne laissent pas paraître beaucoup de propriétés chimiques de transition. Les éléments du sous-groupe IV-A montrent la plupart des propriétés de transition et celles-ci sont complètement développées lorsque l'on en arrive au sous-groupe V-A. Outre les propriétés habituelles de transition de valence variable, activité catalytique et composés colorés, les autres caractères de ressemblance étroite, similitude avec les métaux nobles, stabilité des états de valence les plus élevés et absence d'ionisation dans les états de valence inférieurs sont développées dans le second ou le troisième élément de chaque groupe. Ceci rend possible une comparaison approfondie de voisins situés sur une même ligne horizontale.

CHAPITRE VI

# GROUPE VI

**Éléments caractéristiques :**

**Oxygène : 2.6**
**Soufre : 2.8.6**

| A | B |
|---|---|
| **Chrome 2.8.13.1** | **Selenium 2.8.18.6** |
| **Molybdène 2.8.18.13.1** | **Tellure 2.8.18.18.6** |
| **Tungstène 2.8.18.32.12.2** | **Polonium 2.8.18.32.18.6** |

L'oxygène, le soufre et le sous-groupe B forment une famille d'éléments non-métalliques, alors que le sous-groupe A est constitué de métaux de transition ayant une ressemblance beaucoup plus étroite avec les sous-groupes V-A et VII-A qu'avec VI-B. Les quelques ressemblances entre les deux sous-groupes sont en fait limitées à quelques propriétés des éléments à l'état hexavalent et sont moins apparentes que dans le cas des sous-groupes du groupe V.

La tendance générale des éléments à être plus électropositifs, c'est-à-dire plus métalliques, quand la taille de l'atome croît dans n'importe quel groupe, a pour conséquence la constitution de sous-groupes ne contenant que des métaux dans les groupes I à IV. Dans les sous-groupes V-B, il y a l'arsenic non métallique, le métalloïde antimoine et le métal bismuth. Dans VI-B, du fait du plus grand nombre d'électrons sur les couches externes, nous n'avons pas de métaux véritables, mais l'élément le plus lourd, le polonium, peut être considéré comme un métalloïde.

## OXYGÈNE, SOUFRE ET SOUS-GROUPE B

Ces éléments ont les mêmes relations entre eux que les éléments correspondant du groupe V, mais sont plus électronégatifs. Ils présentent tous de l'allotropie et le selénium, le tellure et le polonium ont des variétés allotropiques de caractère métallique, mais ne sont pas considérés comme des métaux. La chimie du polonium n'a pas été étudiée de façon extensive en raison de l'excessive rareté de cet élément. Tous ces éléments se combinent avec un grand nombre de métaux, en particulier si ceux-ci sont à l'état finement divisé, habituellement par chauffage doux. Seuls les halogènes les surpassent en ce qui concerne la réactivité avec les métaux. Les composés binaires diffèrent de la majorité des halogénures par leur propriété d'être normalement insolubles ou difficilement solubles. De plus, quand les composés sont solubles, ils ne s'ionisent pas aisément de manière importante, car l'ion bivalent n'est pas très stable. D'après les règles de Fajans, plus l'anion est petit, moins il a de chance de devenir covalent car les électrons attirés sont plus près du noyau positif. Nous pourrions par conséquent attendre des ions oxygène. Mais le cas de l'oxygène en solution est compliqué par l'hydrolyse et $O^{2-}$ ne peut exister en solution. Les autres éléments montrent l'ordre attendu d'ionisation, les sulfures étant les plus fortement ionisés des composés binaires. Beaucoup d'oxydes métalliques sont ioniques à l'état solide, ce qui est montré par leur structure cristalline, leur point de fusion élevé et leur conductibilité électrique à l'état fondu (quand ceci peut être mesuré).

L'hydrolyse de $O_2$ en solution donne évidemment l'ion hydroxyl beaucoup plus stable parce qu'un seul électron a besoin d'être maintenu par électrovalence, par un anion qui est encore petit. La première ionisation de $H_2S$ et l'hydrolyse des sulfures solubles donnent l'ion $SH^-$ analogue à $OH^-$ et ceci se retrouve dans le cas des autres éléments mais avec une intensité décroissante.

Ces éléments se combinent avec l'hydrogène pour donner des hydrures volatils. L'eau diffère des autres hydrures sous beaucoup d'aspects. Elle est beaucoup moins volatile (à cause de l'association) qu'on aurait pu s'y attendre en raison de la position de l'oxygène. Elle est beaucoup plus stable sous l'action de la température que les autres hydrures dont la stabilité décroît en suivant

la série. Le sulfure d'hydrogène est un acide plus fort que l'eau et la force des acides croît en suivant la série. L'explication de la faiblesse de l'ionisation de l'eau peut être fournie une fois de plus par la liaison hydrogène, qui rend compte de l'association et est pour une raison inconnue beaucoup plus forte entre l'hydrogène et l'oxygène : O—H ...O qu'entre l'hydrogène et le soufre : S—H...S. Les hydrures des éléments du groupe VI à partir du soufre ont des odeurs désagréables. L'eau est un puissant solvant, favorisant l'ionisation (bien que rarement hydrolysée elle-même), en partie à cause de l'importance de sa constante diélectrique et en partie en raison de sa capacité d'agir comme donneur d'électron (par l'oxygène) et également comme accepteur (par la liaison hydrogène). Le sulfure d'hydrogène est un très mauvais solvant, et ne favorise pas l'ionisation. Il a une faible constante diélectrique.

L'oxygène n'a qu'une faible capacité de former des liaisons avec lui-même comme dans le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes métalliques. Ceux-ci libèrent aisément l'oxygène par chauffage ou traitement par des acides. Les composés correspondants du soufre sont connus, et le soufre a un pouvoir supérieur de former des chaînes, comme en témoigne le nombre connu de polysulfures, dont quelques-uns sont assez stables. Le sélénium a peu tendance à former des polyséléniures, bien qu'il soit possible que $H_2Se_2$ existe; quelques polytellurures instables sont connus.

Tous ces éléments donnent des bioxydes dont les propriétés sont, cependant différentes. $O_3$, l'ozone, ne peut être comparé avec les autres. Sa nature est plutôt celle d'un peroxyde. Le bioxyde de soufre, oxyde sulfureux, est un gaz très soluble dans l'eau, donnant l'acide sulfureux, plutôt faible, qui peut être complètement décomposé par la chaleur. Le bioxyde de soufre est un réducteur qui s'oxyde en trioxyde, et un oxydant alors réduit à l'état de soufre. Le bioxyde de sélénium est solide, soluble dans l'eau pour donner l'acide sélénieux, plus faible que l'acide sulfureux. Le bioxyde de sélénium est un oxydant, utile en chimie organique pour son action sélective. Il ne semble pas présenter de pouvoir réducteur, le trioxyde n'ayant pas d'existence distincte. Le bioxyde de tellure est un solide presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les bases pour donner des tellurites; il forme également des composés d'addition avec les acides forts; les solutions dans les acides contiennent une faible concentration d'ions $Te^{4+}$, de sorte que le bioxyde est amphotère. C'est également un oxydant qui peut être

utilisé à la place du bioxyde de sélénium. Les tellurites en solution alcaline sont oxydés en tellurates, mais pas en solution acide. L'acide tellureux est plus faible que l'acide sélénieux et également plus faible que l'acide carbonique.

Le soufre et le tellure donnent des trioxydes, mais le sélénium est apparemment plus réticent à se combiner avec l'oxygène, de même que le brome, dans la même période, diffère des autres halogènes en ne donnant pas de perbromates.

Les trois éléments donnent les acides correspondants, mais alors que les acides sulfuriques et séléniques, ainsi que leurs sels, se ressemblent entre eux, l'acide tellurique présente un certain nombre de différences. L'acide normal libre est $Te(OH)_6$ qui donne des sels et des esters. Il existe une forte tendance à la formation d'acides condensés, et les tellurates ne sont pas habituellement isomorphes des sulfates et des séléniates. L'acide devient facilement colloïdal et est plus aisément réduit que les acides sélénique et sulfurique.

En tant qu'acide il est beaucoup plus faible que les deux autres, alors que l'acide sélénique est légèrement plus fort que l'acide sulfurique.

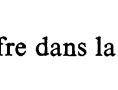
Alors qu'existent un certain nombre de ressemblances entre l'oxygène et le soufre qui forment des composés semblables, leurs différences apparaissent en comparant les composés halogénés. L'oxygène s'unit aux halogènes pour donner des composés très instables et réactifs comme les monoxydes et les bioxydes où l'oxygène se trouve probablement avec sa valence normale de 2. Le soufre, le sélénium et le tellure forment des hexafluorures : une fois de plus le fluor oblige les éléments à exercer leurs valences les plus élevées. Les hexafluorures de soufre et de sélénium sont des composés covalents, stables parce qu'en leur sein les éléments atteignent leur covalence maximum. L'hexafluorure de tellure est hydrolysé par l'eau : la covalence maximum du tellure est 8. Avec les autres halogènes des valences plus faibles sont la règle. Le soufre forme des mono et bihalogènures qui sont des liquides volatils et instables, aisément hydrolysés. Le sélénium et le tellure donnent un certain nombre de tétrahalogénures, ce qui témoigne de l'existence d'une paire inerte d'électrons. Ces derniers et les halogénures inférieurs sont hydrolysés, pas très facilement dans le cas des halogénures de tellure qui, bien que volatils, présentent une légère conductivité.

Les états de valence que peuvent présenter ces éléments sont les suivants :

1) Électrovalence de 2, covalence de 2, complétant l'octet dans chaque cas.

2) Covalence de 4 avec une paire inerte d'électrons dans le cas du sélénium et du tellure, mais pas de façon certaine pour le soufre. Ceci entraîne un octet mis en commun en plus de la paire inerte.

3) Covalence de 4, dans le cas du soufre, par coordination comme dans mettant en jeu 6 électrons mis en commun et 2 non mis en commun.

4) Covalence de 6 avec 12 électrons en commun pour le soufre, le sélénium, le tellure et avec 8 électrons en commun par coordination pour le soufre dans la forme 

5) Électrovalence de 4 dans le cas du tellure $Te^{4+}$ de nouveau avec une paire inerte d'électrons.

6) De plus, l'oxygène et le soufre, dans les composés oxonium et sulphonium ont une covalence égale à 3 en perdant un électron. L'exemple le plus simple en est l'ion hydrogène dans tous les acides : $(H_3O)^+$. Beaucoup de composés organiques de l'oxygène et du soufre ont ce comportement avec certains des atomes d'hydrogène remplacés par des groupes alkyls.

Ces valences variables rendent la chimie de ces éléments aussi compliquée que celle de n'importe quel groupe de transition où la variation de valence est provoquée par le transfert d'électrons de l'avant-dernière couche à la couche la plus extérieure. Dans ce cas, l'octet simple n'est pas obtenu très facilement, de sorte que ce n'est pas lui qui peut imposer le comportement chimique de l'élément; mais l'octet se forme plutôt par mise en commun, ou dilatation selon que les circonstances le permettent ou l'imposent.

A cause de la stabilité des chaînes du soufre, celui-ci donne toute une série d'oxacides contenant plus d'un atome de soufre. Il peut être partiellement, rarement complètement, remplacé par le sélénium ou le tellure. Les oxacides des autres éléments comme le carbone, l'arsenic, l'antimoine, etc..., donnent dans chaque cas

des dérivés analogues où une partie de l'oxygène est remplacée par le soufre,

Ces divers oxacides du soufre, du sélénium et du tellure donnent des dérivés organiques, non seulement des esters, mais aussi des composés où des radicaux alkyl ou aryl remplacent des radicaux hydroxyl des acides. Dans ceux-ci et d'autres composés organiques, les éléments forment des liaisons stables avec les atomes de carbone.

Il apparaît finalement que tous ces éléments ont un certain nombre de propriétés en commun et que les deux qui sont le plus étroitement ressemblants sont le soufre et le sélénium.

## SOUS-GROUPE A : CHROME, MOLYBDÈNE, TUNGSTÈNE

La composition traditionnelle de ce sous-groupe inclut l'uranium, de même que le sous-groupe IV-A comprend le thorium et le sous-groupe V-A le protoactinium. Ainsi qu'il a été expliqué précédemment, il est préférable de considérer ces éléments groupés avec les actinides. De cette façon, les différences entre l'uranium et le tungstène, aussi importantes que leurs ressemblances, n'ont pas besoin d'autre explication.

Le chrome, le molybdène et le tungstène sont des métaux de transition qui ont des ressemblances étroites avec leurs voisins des sous-groupes V-A et VII-A. La disposition due à la contraction des lanthanides se poursuit, de sorte que le molybdène est plus proche du tungstène que du chrome. Les points de fusion ainsi que la résistance aux attaques chimiques croissent avec la masse atomique; ces métaux présentent une « noblesse » considérable. Ce sont des constituants de valeur des aciers alliés auxquels ils sont ajoutés sous forme de ferro-alliages. Les alliages acquièrent une partie de la résistance à la corrosion des métaux purs.

Le chrome présente les états de valence 2, 3 et 6, la valence 3 étant la plus stable. Les composés chromeux sont de puissants réducteurs et sont oxydés même par l'air, à moins d'être stabilisés par la formation de complexes. Avec la valence 3, le chrome ressemble à l'aluminium; le sesquioxyde est amphotère, bien que plus basique qu'acide. Les composés chromiques sont ionisés dans une certaine mesure, mais sont souvent complexes et présentent fréquemment quelque isomérie avec des degrés variables d'ionisation. A l'état de valence 6, le chrome devient acide et fortement

oxydant. Le trioxyde est volatil, covalent et soluble dans l'eau pour donner un acide fort qui est très utilisé comme oxydant en chimie organique. Les sels cependant, en solution alcaline, ne sont pas aussi oxydants que les permanganates. Les acides et les sels possèdent une forte tendance à se condenser formant des acides isopoly lorsque le *p*H de la solution baisse. Beaucoup d'oxacides des éléments appartenant à d'autres groupes ont une tendance similaire à donner des formes condensées, bien que souvent cela demande de la chaleur et que l'équilibre soit rarement aussi aisément atteint que dans le groupe VI-A.

Le molybdène présente des valences comprises entre 2 et 6. Quelques composés de valence 2 ont une action réductrice et il existe une préférence générale pour les valences supérieures. Les forts réducteurs donnent usuellement la valence 3 et à cette valence, l'oxyde et l'hydroxyde, insolubles dans l'eau, sont basiques. Pour représenter l'état de valence 4 il existe un bisulfure, qui est le principal minerai de molybdène, et un bioxyde, composé inerte et réfractaire. Les tétrahalogénures sont connus et il existe aussi un certain nombre de composés complexes. A l'état de valence 5 existe un pentachlorure et il y a un certain nombre de composés du radical molybdenyl. Parmi les composés ayant la valence du groupe, le trioxyde est un solide blanc presque insoluble dans l'eau, mais qui a des propriétés acides. Les molybdates, comme les chromates, se condensent aisément lorsque le *p*H diminue. En plus des acides isopoly, des acides hétéropoly peuvent aussi être formés par inclusion d'un radical d'un autre acide comme l'acide phosphorique, silicique ou arsenique. Au contraire de l'acide chromique, l'acide molybdique n'est pas oxydant et il présente de faibles propriétés basiques en réagissant avec les acides forts pour donner des composés molybdényl.

Le tungstène est très semblable au molybdène sous beaucoup d'aspects. Il existe encore moins de composés avec les valences 2 et 3. A la valence 4 existent un bisulfure et un bioxyde semblables à ceux du molybdène, ainsi que des tétrahalogénures. Il y a un pentachlorure et un pentabromure et des composés tungstyl sont formés. A la valence 6, le trioxyde et l'acide tungstique, à la fois isopoly et hétéropoly, sont semblables aux composés correspondants du molybdène. Le tungstène forme trois hexahalogénures, alors que le molybdène ne donne qu'un hexafluorure. Ces composés sont volatils.

Les relations au sein du sous-groupe VI-A sont très semblables à celles du sous-groupe V-A. Il existe la même décroissance dans l'importance du rôle joué par les valences faibles avec une stabilité croissante des composés au sein desquels les éléments ont la valence du groupe et une ressemblance entre le second et le troisième métal plutôt qu'entre le premier et le second. D'un autre côté, existe une tendance plus marquée à l'hydrolyse partielle, pour donner des composés molybdényl et tungstyl, aux valences supérieures, tandis que les composés du tantale résistent à l'hydrolyse partielle.

CHAPITRE VII

# GROUPE VII

**Éléments caractéristiques :**

**Fluor 2.7**
**Chlore 2.8.7**

| A | B |
|---|---|
| **Manganèse 2.8.13.2** | **Brome 2.8.18.7** |
| **Technetium 2.8.18.14.1** | **Iode 2.8.18.18.7** |
| **Rhenium 2.8.18.32.13.2** | **Astate 2.8.18.32.18.7** |

Dans ce groupe figure la famille d'éléments la plus électronégative, les halogènes qui présentent le maximum de différence avec les éléments du sous-groupe VII-A, de même que la famille la plus fortement électropositive, les métaux alcalins, présente une grande différence avec le sous-groupe I-B. On pourrait presque considérer la seconde moitié de la classification périodique comme l'image dans un miroir de la première moitié.

Une propriété remarquable de ce groupe est d'avoir deux éléments, l'astate et le technetium qui sont trop instables pour exister naturellement et n'ont été connus que comme produits de la transmutation artificielle d'autres éléments.

## LES HALOGÈNES

Ces éléments ont des structures auxquelles il ne manque qu'un électron pour être celle des gaz rares. Ils sont par conséquent très réactifs et hautement électronégatifs. Les éléments eux-mêmes forment des molécules covalentes, volatiles, qui ont des points de fusion et d'ébullition s'élevant avec le poids moléculaire. Ils ont des odeurs désagréables et sont des poisons irritants, corrosifs.

Comme, selon les règles de Fajans, l'électrovalence est favorisée par la petitesse de la taille des anions, le fluor est l'élément le plus actif connu pour la formation d'anions simples et il y a une décroissance graduelle d'activité parmi les halogènes lorsque la taille de l'atome augmente. Ceci apparaît clairement dans l'oxydation des ions halogénures par d'autres halogènes, par exemple

$$2Br^- + Cl_2 \rightleftarrows 2Cl^- + Br_2$$

L'halogène léger est plus électronégatif que le plus lourd.

Le fluor attaque violemment la plupart des éléments à la température ambiante ou par chauffage très léger. L'élément réagissant avec le fluor exerce habituellement sa valence la plus élevée, et ceci est valable pour les autres halogènes, par exemple ($IF_7$), mais pas toujours pour les métaux de transition. Les fluorures métalliques sont souvent de nature ionique même quand les autres halogénures de même métal sont covalents : exemple : Al, Hg. Dans toutes les séries d'halogénures, les fluorures sont habituellement ionisés au maximum. Les fluorures présentent souvent des différences de solubilité avec les autres halogénures; par exemple le fluorure d'argent est le seul halogénure soluble, bien qu'il y ait davantage de cas de fluorures peu solubles alors que les autres halogénures sont solubles, par exemple calcium, magnésium.

Le chlore attaque presque autant d'éléments que le fluor et la vigueur de la réaction ne le cède qu'à celle du fluor. Les réactions de métaux avec le brome et l'iode sont habituellement légèrement moins vigoureuses.

Lorsqu'on compare les quatre halogénures d'un métal quelconque, on trouve en général que le degré d'hydratation croît avec le poids atomique de l'halogène. Ceci vient de ce que les propriétés de donneur d'électrons de l'anion croissent avec sa taille.

Les hydracides des halogènes sont des composés covalents, volatils très solubles dans l'eau pour donner des solutions fortement ionisées, sauf dans le cas de l'acide fluohydrique. Celui-ci est moins volatil et moins ionisé à cause de sa capacité d'association par liaison hydrogène; pour la même raison seuls des hydracides halogénés, il peut donner des sels acides. Pour l'explication du passage complet de la covalence à l'électrovalence des halogénures d'hydrogène à la dissolution, il faut considérer plutôt la nature de l'eau que celle des halogènes. Les halogénures d'hydrogène cova-

lents peuvent peut-être être comparés avec les molécules d'halogène elles-mêmes. Ceci a servi à justifier la considération de l'hydrogène comme un halogène qui est, cependant, moins électronégatif que l'iode, bien que d'un poids tellement faible. Le moment dipolaire des halogénures d'hydrogène gazeux décroît constamment depuis la valeur élevée trouvée pour HF et montre que, bien que la liaison soit faite par mise en commun de deux électrons, ceux-ci ne sont pas également partagés entre l'hydrogène et l'halogène. Ce dernier a la plus grande part et constitue le pôle négatif. Une distribution très semblable d'électrons apparaît dans les composés simples interhalogènes où l'halogène le plus léger constitue le pôle négatif.

Le fluor ne forme pas d'oxacides, bien qu'il possède deux oxydes. Ceux-ci sont des composés instables, réactifs et confirment la réticence du fluor à se combiner à l'oxygène. Il y a comparativement peu d'oxyfluorures connus, bien que d'autres oxyhalogénures soient assez communs. Le chlore forme une série d'oxacides avec de un à quatre atomes d'oxygène pour un atome de chlore. L'acide perchlorique est stable et se comporte en acide fort, ce qui montre que l'octet complètement mis en commun est une structure stable pour le chlore. Le brome donne des oxacides comprenant jusqu'à trois oxygènes mais pas plus, cependant que l'iode donne l'acide périodique semblable à l'acide perchlorique. Le chlore forme plusieurs oxydes qui ressemblent aux oxydes de fluor par leur instabilité et leurs vigoureuses propriétés oxydantes. Le brome forme, de nouveau avec réticence, trois oxydes qui sont instables. Les oxydes d'iode sont plutôt plus stables que ceux des autres halogènes. Ceci indique la tendance légèrement métallique de l'iode, encore montrée par le fait que certains de ses composés révèlent la présence d'iode chargé électropositivement, par exemple ICl.

Les halogènes donnent un grand nombre de composés organiques. Mais les propriétés des fluorures diffèrent de celles des autres halogénures sous certains aspects. Les composés organiques très fluorés sont très stables vis-à-vis de l'hydrolyse et les autres réactions de substitution. Les fluorures ne réagissent pas toujours avec le magnésium de la même façon que les autres halogénures organiques. Les composés très fluorés sont moins toxiques que les chlorures correspondants.

Ces dernières autres propriétés montrent qu'il y a plus de différence entre le fluor et le chlore qu'entre les autres halogènes voisins.

L'astate a été suffisamment étudié pour montrer que ses pro-

priétés sont celles auxquelles on pouvait s'attendre. Il se comporte comme l'iode sous beaucoup d'aspects, mais avec une tendance plus marquée à prendre la forme positive. Il est intensément radioactif; même l'isotope le plus stable a une période de quelques heures seulement.

## SOUS-GROUPE A :
## MANGANÈSE, TECHNETIUM, RHENIUM

Alors que le manganèse est très abondant (à peu près le 10e élément par ordre d'abondance), le technetium n'a pas d'isotope stable et est inconnu à l'état naturel et le rhénium est très rare, sans bons minerais. Il a cependant été étudié d'une manière assez détaillée et sa chimie est suffisamment connue pour que l'on sache qu'il ressemble au rhénium sous beaucoup d'aspects. Il est obtenu par bombardement du molybdène par les particules $\alpha$.

Le manganèse est un important constituant des alliages à la fois ferreux et non ferreux. De petites quantités sont ajoutées à l'acier comme « purifiant », à cause de son affinité pour l'oxygène. Des quantités plus importantes améliorent la dureté et la résistance de l'acier.

Le manganèse est un métal réactif, ressemblant plutôt au magnésium sous cet aspect. Il décompose l'eau, très rapidement par chauffage, et libère l'hydrogène des acides dilués, y compris l'acide nitrique, donnant des sels manganeux bivalents. Chauffé dans l'azote, il brûle pour donner le nitrure, de nouveau comme le magnésium.

Sous d'autres aspects, cependant, le manganèse diffère complètement du magnésium. C'est un métal de transition typique, présentant les valences comprises entre 1 et 7, sauf 5. Seuls quelques composés complexes monovalents ont été isolés et les valences les plus stables sont 2, 4 et 7. A l'état de valence 2, il est basique et forme des sels caractéristiques. La structure électronique de l'ion manganeux est $2.8.(2.6.5)^{2+}$ de sorte que le nombre d'électrons sur la troisième couche est à mi-distance entre 8 et 18; ce fait entraîne apparemment la stabilité, et les sels manganeux ne forment que difficilement des complexes.

Le manganèse trivalent est encore basique et forme quelques sels, bien que ceux-ci soient instables, et tendent à donner des sels

manganeux par chauffage. Ils peuvent être stabilisés par formation de complexe. Le bioxyde de manganèse est amphotère et oxydant. Il donne naissance aux manganites et à un nombre limité de composés complexes. Le manganèse hexavalent n'a pas de propriétés basiques. Les manganates sont de puissants oxydants, mais se décomposent aisément en se partageant entre $Mn^{VII}$ et $Mn^{IV}$, sauf en solution alcaline. A l'état de valence 7, le manganèse forme l'heptoxyde, volatil et explosif, très puissant oxydant. Ce dernier donne naissance à l'acide permanganique, connu en solution et aux permanganates, sels relativement stables qui sont de forts oxydants en solution acide ou alcaline.

Le rhénium métallique est moins réactif que le manganèse. Il est susceptible d'oxydation par l'oxygène, les halogènes ou des acides oxydants, mais ne réagit pas aisément avec les autres acides. Le rhénium présente toutes les valences de 1 à 7, mais comparé au manganèse, les valences inférieures sont moins stables. Il y a très peu de composés présentant la valence 1 ou 2, mais la valence 3 est un peu plus stable que dans le cas du manganèse. Bien que le sesquioxyde soit basique, les composés du rhénium trivalent ne semblent pas s'ioniser et sont souvent complexes. D'ailleurs l'oxydation à une valence plus élevée est aisée, et il n'existe pas par exemple de trifluorure. Le bioxyde de rhénium ressemble au bioxyde de manganèse par son caractère amphotère, mais n'est pas oxydant. Il se combine plus avant avec l'oxygène, par exemple par chauffage à l'air, pour donner l'heptoxyde. Le rhénium tétravalent donne des rhénites, un tétrafluorure et une série d'halogénures complexes du type $M_2(ReHal_6)$ avec les quatre halogènes. Le manganèse forme beaucoup moins d'halogénures complexes de ce type, ce qui montre qu'à l'état tétravalent le rhénium est plus stable que le manganèse.

Beaucoup de composés du rhénium pentavalent se « répartissent » aisément en deux donnant $Re^{VII}$ et $Re^{IV}$. Les composés hexavalents présentent une instabilité encore plus grande et se « répartissent » de la même façon. Ils sont encore moins stables que les composés du manganèse hexavalent, peut-être à cause de la plus grande stabilité du rhénium heptavalent. Cet état est représenté par l'heptoxyde et les perrhénates. L'oxyde est volatil et peut être distillé sans changement, au contraire de l'heptoxyde de manganèse qui explose aisément. L'heptoxyde de rhénium n'est pas un oxydant. Sa réduction nécessite un chauffage en présence

d'hydrogène, d'oxyde de carbone ou un réducteur de ce type. Il est de couleur blanche ou jaune et les perrhénates ont également des couleurs pâles, contrairement aux permanganates. Les perrhénates ressemblent aux permanganates et aux perchlorates par les solubilités des sels correspondants. A l'exception des sels de sodium, même les sels de métaux alcalins sont difficilement solubles. Les perrhénates, comme l'heptoxyde, sont beaucoup plus stables sous l'effet de la chaleur que les permanganates ou les perchlorates. Le perrhénate de potassium peut même être distillé sans changement à plus de 1 300 °C. Cette propriété de stabilité de la valence la plus élevée est utilisée pour la séparation du rhénium à partir des minerais, où il se trouve rarement à des concentrations supérieures à quelques parties par million.

Alors que le rhénium présente un certain nombre de ressemblances avec le manganèse, la différence principale est la plus grande stabilité de la valence 7 et, dans une moins grande proportion de la valence 4. Ceci est en accord avec l'évolution des propriétés de chacun des derniers sous-groupes A à partir du IV-A à travers la classification périodique. Parmi les propriétés de transition la valence variable a été déjà étudiée. Les composés colorés sont rencontrés à beaucoup d'états de valence, bien que les composés manganeux soient très pâles et que les perrhénates aient été signalés comme une exception. L'activité catalytique est importante pour le bioxyde de manganèse et plusieurs autres composés du manganèse. Ceci se retrouve dans le cas du rhénium à l'état finement divisé. Il apparaît par conséquent que ces métaux ont beaucoup de traits de ressemblance avec les groupes précédents de métaux de transition.

CHAPITRE VIII

# GROUPE VIII

| | | |
|---|---|---|
| **Fer** | **Cobalt** | **Nickel** |
| **2.8.(2.6.6.)2** | **(2.6.7.)2** | **(2.6.8.)2** |
| **Ruthenium** | **Rhodium** | **Palladium** |
| **2.8.18(2.6.7.)1** | **(2.6.8.)1** | **(2.6.10)** |
| **Osmium** | **Iridium** | **Platine** |
| **2.8.18.32 (2.6.6.)2** | **(2.6.7.)2** | **(2.6.8.)2** |
| | **ou (2.6.9.)** | **ou (2.6.9.)1** |

Ce groupe est à de nombreux points de vue le plus difficile à traiter de manière comparative. On a réparti ces 9 métaux de plusieurs façons : verticalement ou horizontalement. Dans certains cas, la division verticale a été utilisée pour donner les groupes VIII, IX et X, ou VIII-A, B et C, qui pourrait se justifier par le nombre d'électrons situés sur les deux orbites externes de ces atomes. Un autre arrangement répandu consiste à considérer les trois triades horizontales. Sidgwick adopta une troisième manière qui prenait quelque chose à chacune des autres. Il considéra d'abord la triade du fer : les métaux ferreux, puis divisa verticalement les 6 métaux restants en 3 sous-groupes.

A ces éléments fut appliqué le qualificatif d'élément de « transition » avant que l'application plus large de ce terme dans son sens moderne devienne courante. A l'heure actuelle dans les éléments de transition, du groupe III-A au groupe VII-A, le numéro du groupe, égal à la valence la plus élevée, est égal au nombre total d'électrons sur les deux orbites externes moins 8. En appliquant cette formule aux éléments ci-dessus, on obtiendrait 8, 9 et 10 pour les trois groupes verticaux. La valence 8, cependant, n'est atteinte que par le ruthénium et l'osmium, et ensuite elle ne dépasse pas 6. Continuer la numérotation de groupe par 9 et 10 est par conséquent sans objet et s'il faut adopter une division verticale : VIII-A, B et C est plus recommandable. L'arrangement

horizontal en trois triades n'est pas justifié par les propriétés des métaux qui ne se ressemblent pas plus entre eux que n'importe quel groupe de 3 éléments de transition adjacents dans une période.

Les propriétés rencontrées généralement dans les groupes de transition depuis IV-A jusqu'à VII-A montrent que le second élément ressemble plus étroitement au troisième qu'au premier, à cause de la contraction des lanthanides (voir p. 59). Le second et le troisième éléments montrent une plus grande stabilité dans les valences supérieures, une plus faible tendance à l'ionisation, une plus forte à former des complexes, et une plus grande « noblesse ». Ces propriétés se continuent dans le groupe VIII et ceci explique pourquoi Sidgwick le fractionna comme il le fit. C'est l'arrangement le plus commode, à condition de garder présentes à l'esprit les raisons qu'il recouvre.

Le fer, le cobalt et le nickel diffèrent des 6 autres métaux du groupe VIII par leur propriété d'être les seuls à donner aisément des ions simples, en allant rarement au-delà de la valence 3 et en étant beaucoup plus réactifs. Sur ces points généraux, ils se ressemblent, comme aussi par des propriétés de transition telles que l'activité catalytique et le fait d'avoir des ions colorés. Mais il existe des différences si l'on rentre dans le détail. Le fer est unique par ses propriétés magnétiques et est chimiquement beaucoup plus réactif que le cobalt ou le nickel. Il décompose la vapeur au rouge, donnant $Fe_3O_4$. Le cobalt et le nickel décomposent la vapeur à des températures plus élevées et donnent des oxydes inférieurs. Les sels ferreux sont plus ionisés que les ferriques et l'hydroxyde ferreux est une base plus forte que l'hydroxyde ferrique. Cependant l'hydroxyde ferrique est le plus insoluble et ceci favorise l'hydrolyse et l'oxydation simultanée des sels ferreux. A l'état de valence 3, le fer est amphotère, bien que les ferrites ne soient pas très stables. Le fer présente une tendance plus marquée à la formation de complexes à l'état ferrique qu'à l'état ferreux et dans l'ensemble les complexes obtenus sont plus stables. La conclusion qui en résulte est que le fer bivalent est plus stable à l'état ionisé et le fer trivalent plus stable quand il réagit par covalence. La seule autre valence, sauf dans certains composés carbonyles, est 6 qui apparaît dans les ferrates, sels d'un trioxyde inconnu. Ce sont de puissants oxydants.

Par ses propriétés le cobalt est intermédiaire entre le fer et le nickel, mais ressemble davantage au fer. Il est pratiquement limité aux valences 2 et 3, la première se rencontrant dans tous les sels

ioniques simples qui forment peu de complexes, alors que la seconde valence donne presque toujours naissance à des complexes covalents, l'ion étant très instable. Ceci est une exagération du comportement du fer dans ces deux états de valence. La seule valence plus élevée connue pour le cobalt est 4 pour un petit groupe de complexes.

Le nickel résiste mieux à l'attaque des acides que les deux autres métaux et également à l'oxydation, probablement par formation d'une couche étanche d'oxyde. Il diffère des deux autres métaux par la formation de quelques composés monovalents, principalement des cyanures et des cyanures complexes. Sa valence principale est 2 avec laquelle il donne naissance à un grand nombre de sels. Comme pour le fer et le cobalt, il a une comparativement faible tendance à former des complexes bivalents et en général ceux-ci ne sont pas très stables. Il existe quelques cas de trivalence du nickel, mais très peu de composés sont connus avec cette valence et il n'y a aucun exemple de valence plus élevée que 3.

Ces trois métaux sont d'une importance exceptionnelle en construction. Le fer est le 4e élément par ordre d'abondance. Le cobalt et le nickel sont environ 1 000 fois moins abondants, mais il en existe de bons minerais. Ces deux métaux sont des constituants fondamentaux des aciers spéciaux, et le nickel est également important comme métal de revêtement, application dans laquelle est utilisée sa résistance à l'oxydation supérieure à celle du fer.

Alors que dans la triade du fer, nous trouvons une réactivité décroissante dans l'ordre fer, cobalt, nickel, les métaux du groupe du platine montrent l'ordre inverse et le palladium et le platine sont plus facilement attaqués que les autres membres de leurs triades. Les groupes de deux éléments pris verticalement présentent une ressemblance plus étroite que les voisins pris horizontalement. Les six éléments ne se rapprochent que par des propriétés générales comme leur manque de réactivité avec les acides, comparée avec beaucoup d'autres éléments, et des propriétés qui sont en commun avec d'autres éléments de transition.

Le rhuténium présente des exemples de tous les états de valence jusqu'à 8, valence du groupe. Ce métal est très résistant à l'attaque des acides, mais est sensible à l'oxydation. Sa valence principale est 3; il n'existe pas beaucoup de composés avec des valences élevées. Les ruthenates sont connus (valence 6) correspondant aux ferrates, de même que les perruthénates (valence 7) correspondant

aux permanganates. Seul le tétroxyde représente la valence 8, et ce composé est instable et oxydant.

L'osmium diffère par le rôle plus important des valences élevées, bien qu'aucun composé ne soit connu avec les valences 5 et 7. La valence principale est 4 avec un certain nombre de composés aux valences 6 et 8. Dans ce dernier cas, par exemple, le tétroxyde est plus stable que le tétroxyde de ruthénium, et comme un acide donne naissance à un certain nombre de complexes dérivés. On a pu prouver que l'octofluorure dont il avait été fait mention à une certaine époque n'existait pas. Le ruthénium et l'osmium présentent tous deux une tendance marquée à former des complexes et ne donnent pas de simples sels ionisés.

La relation du rhodium avec l'irridium n'est pas exactement celle du ruthenium avec l'osmium. La valence principale du rhodium est 3 et il forme peu de composés avec une autre valence. Il a une forte tendance à former des complexes comme le cobalt. C'est un métal très peu réactif avec les acides et qui est par conséquent un matériau de revêtement intéressant. L'iridium est également peu réactif et pour cette raison possède un certain nombre d'applications spéciales. Sa principale valence est également 3, avec une série de composés semblables à ceux du rhodium. Il y a plusieurs composés présentant la valence 4, surtout complexes, et quelques-uns la valence 6 (la plus élevée) y compris un trioxyde instable et un hexafluorure volatil. Bien que l'irridium ait une plus grande stabilité que le rhodium aux valences élevées, il a la même valence principale que le cobalt et le rhodium.

Le palladium est plus aisément attaqué par les acides, halogènes et oxygène que les autres métaux du groupe du platine. Sa valence principale est 2, comme celle du nickel, auquel il ressemble quelque peu, mais il a la valence auxiliaire 4 avec laquelle il forme un certain nombre de complexes. Il forme également quelques composés trivalents, presque tous instables. Cependant, même les composés halogénés bivalents ne sont pas ioniques et sont formés par coordination. Le platine, ressemblant par là au palladium, est comparativement facilement attaqué par les acides, plus aisément que l'osmium ou l'irridium. La valence 2 est encore importante pour le platine, mais la valence 4 est encore plus stable et il existe quelques composés avec la valence 3 et quelques-uns avec la valence 6. Aux deux états de valence principaux, de nombreux complexes sont formés. Ainsi le platine présente un certain nombre de points de

ressemblance avec le palladium et a les différences auxquelles il fallait s'attendre en considérant les autres éléments.

Les principales tendances observées en considérant les neuf éléments du groupe sont la disparition de l'ionisation et un accroissement du nombre de complexes formés, ainsi qu'une augmentation de la stabilité des valences supérieures en passant de la première à la seconde et à la troisième triade. Les mêmes points peuvent être notés dans le cas des autres groupes de transition, ainsi qu'il a été déjà mentionné, de sorte qu'on ne peut établir de division tranchée entre les groupes VII-A et VIII. De même les éléments qui les suivent dans leurs périodes respectives sont le cuivre, l'argent et l'or qui peuvent être considérés comme les derniers métaux de transition et qui partagent avec le groupe VIII l'absence de réactivité des métaux nobles. Il est important sous cet angle de considérer la Classification périodique comme un tout, fait dont la perception peut être rendue plus délicate par la numérotation conventionnelle et l'arrangement du tableau.

CHAPITRE IX

# GROUPE O, LES GAZ INERTES

| Hélium | Néon | Argon | Krypton |
|---|---|---|---|
| 2 | 2.8 | 2.8.8 | 2.8.18.8 |

| Xénon | Radon |
|---|---|
| 2.8.18.18.8 | 2.8.18.32.18.8 |

Alors que la classification du groupe VIII présentait des difficultés, ce groupe ne pose pas de tels problèmes. Il faut remarquer en passant que le groupe 0 a les mêmes relations avec le groupe VIII-A, que les autres sous-groupes A et B entre eux. Cette analogie ne mérite cependant pas d'être poussée davantage.

La séparation des gaz « rares » ou « inertes » est un résultat des travaux de Lord Rayleigh juste avant la fin du XIX$^{e}$ siècle. Le qualificatif rare est particulièrement peu approprié pour l'argon puisque l'atmosphère en comporte presque 1 %. Bien que la Classification périodique ait été bâtie avant que l'existence de ces gaz soit connue, il n'y eut pas besoin de lui apporter de grandes modifications, car ces éléments viennent se disposer entre les halogènes, éléments les plus électronégatifs, et les métaux alcalins, les plus électropositifs, constituant ainsi un tampon.

Pendant longtemps, on a pu considérer que ces corps n'avaient pas de chimie. Jusqu'à une période récente, aucun composé stable d'un type classique n'avait vu son existence confirmée. Cependant, en 1963, des fluorures de xénon (XeF4) et de krypton (KrF4) furent obtenus à l'état de solides cristallins, ainsi qu'un fluorure complexe $Xe^{+}(PtF_6)^{-}$. Ceci est en accord avec la théorie générale qui prévoit que les plus grands atomes doivent réagir de préférence. Le potentiel d'ionisation du xénon, en particulier, n'est pas aussi élevé que celui de nombreux métaux.

Préalablement l'existence d'hydrates d'argon, de krypton et de xénon, avait en fait été annoncée, et les valeurs de leurs pressions

de dissociation données. Celles-ci sont toutes supérieures à une atmosphère à 0 °C, de sorte que ces hydrates ne seraient stables qu'aux basses températures. Il est raisonnable de supposer que la capacité de donneur d'électron s'accroît avec le numéro atomique, et l'hydrate de xénon est en fait cité comme le plus stable. L'argon et le krypton donnent des « clathrates » comme celui formé avec l'hydroquinone, mais ceux-ci ne peuvent être comparés à des composés formés avec des liens de valence normaux. Les atomes de gaz inertes sont verrouillés ou emprisonnés dans les interstices des cristaux d'hydroquinone et ne peuvent s'échapper, même soumis à très forte pression, jusqu'à ce que le composé soit fondu ou dissous. Les gaz les plus légers ont des atomes trop petits pour être retenus et les plus lourds ont des atomes trop gros pour être inclus dans les réseaux d'hydroquinone.

Les gaz inertes sont mono-atomiques dans toutes les conditions. La détermination de la densité de vapeur a été la principale méthode utilisée pour mesurer le poids atomique, à l'exception de la méthode physique du spectromètre de masse. Ils présentent un grand intérêt à cause de leur inertie chimique et ont de nombreuses applications : remplissage d'ampoules électriques, soudure de métaux facilement oxydables sous atmosphère inerte...

La considération de la place de ces gaz au sein de la Classification périodique a été une aide considérable pour bâtir les théories modernes de la structure atomique et de l'interprétation électronique de la valence. Il était évident que les structures des atomes des gaz inertes devaient être d'une grande stabilité et que la valence d'un élément, tout au moins au sein des courtes périodes, était égale au nombre de places situées avant ou après lui et qui le séparaient d'un gaz inerte. Dans ces cas on pouvait voir que les réactions se déroulaient en donnant une structure résultante d'une plus grande stabilité, semblable à celle d'un gaz inerte. Chaque gaz inerte a une structure électronique extrêmement stable. Sauf dans le cas de l'hélium, la couche externe contient six électrons. L'hélium n'a que deux électrons, sur la première couche, et cela est d'ailleurs le maximum possible pour cette couche.

Le radon est important par sa position au sein des séries radioactives, et aussi pour sa radioactivité propre, utilisée en radiothérapie. Il a été d'abord connu comme émanation et différents isotopes sont associés au radium, au thorium et à l'actinium. L'hélium est également associé aux minéraux radio-actifs, les par-

ticules $\alpha$ émises au cours de la désintégration étant constituées d'atomes d'hélium chargés. Ceci suggère que la combinaison de deux neutrons et de deux protons est une unité stable qui peut se retrouver au sein du noyau des atomes lourds.

Pour ces différentes raisons, par conséquent, la découverte de cette famille d'éléments presqu'entièrement dépourvus de propriétés chimiques, a été très utile en favorisant et en stimulant d'importants progrès en chimie théorique. Ils ont à juste titre reçu le nom de gaz nobles, puisqu'ils ne peuvent plus être considérés comme complètement inertes.

## CHAPITRE X

# LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

Dans les précédents chapitres, la classification périodique a été analysée et examinée groupe par groupe. Il convient maintenant d'essayer de donner une appréciation d'ensemble sur sa structure, ses points forts et ses points faibles.

Mendeleiev n'a pas été le premier à tenter de bâtir une classification systématique des éléments, ou à les examiner en les plaçant dans l'ordre de leurs masses atomiques. Il fut cependant le premier à présenter comme une loi périodique, l'échelonnement de propriétés observé en adoptant cet arrangement, et à l'utiliser pour prédire les propriétés des éléments pour lesquels il laissait des cases vides.

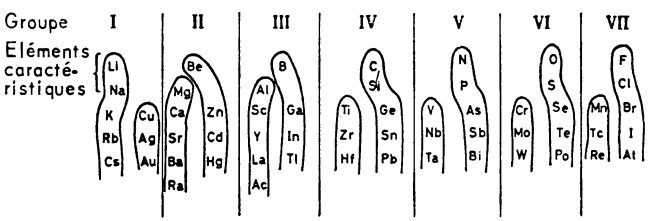



FIG. 1. — Principales relations de groupe dans la classification périodique.

En faisant ses prédictions, il utilisait le fait que les éléments semblables se placent les uns au-dessous des autres, c'est-à-dire tombent dans les mêmes groupes, alors que les voisins, dans ses périodes horizontales présentaient des changements progressifs. La forme sous laquelle la Table est présentée a été modifiée à plusieurs reprises et des modèles à trois dimensions aussi bien que des graphiques utilisés. Une des présentations les plus utiles est celle due originellement à Bohr et modifiée par la suite par plusieurs savants (voir p. II).

Les propriétés physiques et chimiques présentent également une périodicité. Par exemple la densité et le point de fusion partent de faibles valeurs pour les métaux alcalins et s'élèvent à un maximum, puis décroissent à nouveau vers des valeurs très faibles pour les halogènes. Le volume atomique, obtenu en faisant le rapport de la masse atomique et de la densité, donne une courbe qui est naturellement pratiquement inverse de celle de la densité : les métaux alcalins ont des valeurs très élevées et les éléments situés

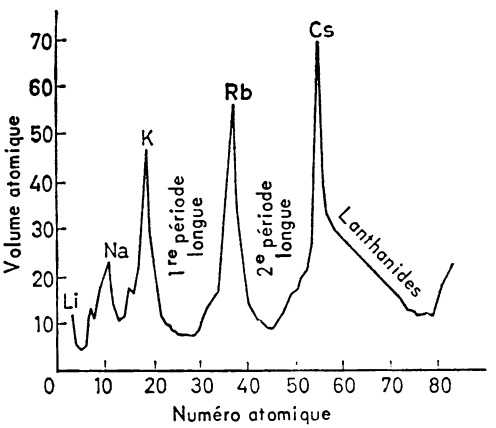



FIG. 2 *a*. — Courbe de Lothar Meyer.

au milieu de chaque période ont de très faibles valeurs, de sorte qu'une forme analogue se retrouve avec les périodes successives. C'est la courbe familière de Lothar Meyer (fig. 2 *a*).

Bien que le volume atomique soit une propriété physique, il a un effet marqué sur les propriétés chimiques. La taille de l'atome est un des principaux facteurs considérés par Fajans dans ses règles (p. 60). En faisant un graphique des volumes atomiques de chaque groupe (fig. 2 *b* et 2 *c*) les différences existant entre les deux sous-groupes d'un même groupe s'expliquent aisément. La différence la plus importante se trouve au sein du groupe I. Dans les groupes suivants les deux branches se rapprochent puis se croisent pour le groupe IV et s'écartent à nouveau progressivement pour les groupes V à VII. Ceci est en accord avec le fait que c'est au sein du groupe IV que se rencontre la plus grande ressemblance entre les deux sous-groupes et que ces ressemblances diminuent en consi-

dérant des groupes de plus en plus éloignés de part ou d'autre du groupe IV.

La propriété chimique qui varie de la façon la plus évidente en parcourant les périodes est la valence. Pour les deux premières

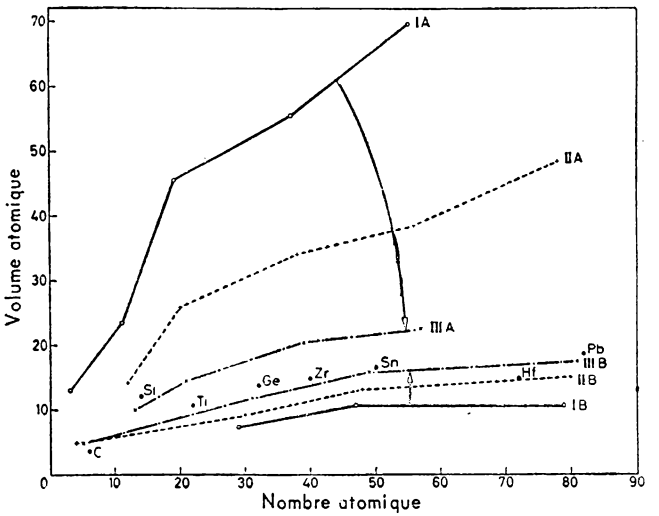



FIG. 2 *b*. — Relation numero-atomique-volume atomique pour les groupes I à IV. Le groupe IV est figuré ainsi : .Sn.

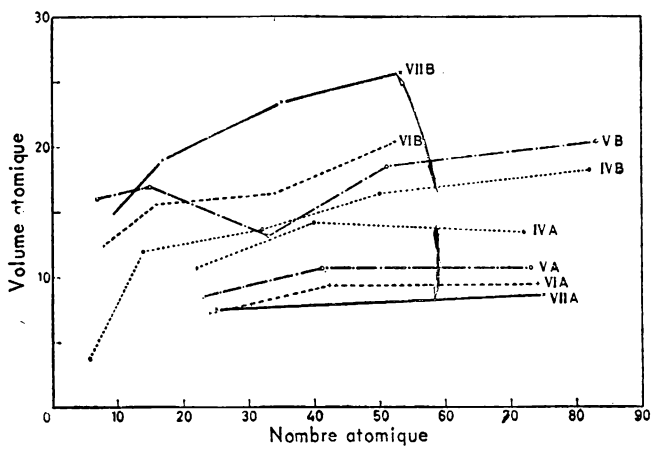



FIG. 2 *c*. — Relation numero-atomique-volume atomique pour les groupes IV à VII.

périodes courtes, la valence est égale à $N$, numéro du groupe et également nombre d'électrons sur la couche externe de l'atome, ou pour les derniers groupes la valeur complémentaire de $8 - N$. Ces éléments réagissent en effet de telle façon que leurs atomes acquièrent la configuration électronique stable du gaz inerte le plus proche, élément qui est sans valence puisqu'il a déjà une configuration électronique très stable.

Au sein des périodes longues, la distribution des valences présente une plus grande variété. Seuls les quelques premiers et quelques derniers éléments ont une valence unique égale à $N$ (ou à $8 - N$). Les éléments situés au centre de chaque période longue appartiennent à la série de transition, caractérisée parmi d'autres propriétés, par une valence variable. Ces éléments ne peuvent acquérir aisément une structure de gaz rares, sauf par coordinence, et les autres structures possibles n'ont pas des stabilités très différentes, de sorte qu'une oxydation ou une réduction peut aisément amener des changements de valence. Celle-ci peut s'élever à un maximum égal au numéro du groupe (voir p. 77).

Une autre propriété chimique variant au sein d'une période est la tendance à perdre ou à capter des électrons. Ceci peut être mesuré respectivement par l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation. Les éléments des premiers groupes qui ont un faible nombre d'électrons sur leur couche externe, les perdent facilement et deviennent des ions positifs. Ils sont électropositifs ou métalliques. Ceci rend leurs hydroxydes basiques en raison de l'ionisation : $MOH \rightarrow M^{+} + OH^{-}$. Les éléments des groupes suivants sont progressivement moins électropositifs, ou plus électronégatifs, jusqu'à ce que, dans les groupes VI et VII on ait des familles d'éléments capables de donner des anions simples en acquérant respectivement deux ou un électrons. Ces éléments ont des oxydes acides, qui donnent des acides avec l'eau. Les éléments des groupes médians ne donnent pas en général de simples composés ioniques, mais forment plutôt des composés covalents. Les oxydes de ces éléments peuvent être amphotères, ou neutres, ou faiblement acides.

Se superposant à cette variation de l'électropositivité avec le numéro du groupe, il existe également une tendance des atomes de grande dimension à perdre des électrons. Aussi bien dans le cas des premiers que des derniers groupes, les atomes lourds sont gros et par conséquent, au sein de ces groupes, les éléments deviennent plus électropositifs lorsque le numéro atomique croît. Dans les

groupes du milieu, cependant, et en particulier parmi les éléments de transition, une masse atomique plus forte ne signifie pas d'accroissement sensible de la taille de l'atome, de sorte que les éléments de ces groupes ne deviennent pas nécessairement plus électropositifs lorsque croît le numéro atomique (voir p. 74).

Le résultat d'ensemble de ces deux effets est la correspondance diagonale des éléments qui fait parfois qu'un élément ressemble à un autre appartenant au groupe voisin de numéro supérieur et à la période suivante. La division entre les métaux et les éléments non-métalliques forme une ligne diagonale et les éléments situés le long de cette ligne se ressemblent naturellement entre eux.

La forme de la Classification périodique est gouvernée par les structures atomiques des éléments. La première période courte contient huit éléments correspondant à l'augmentation de 1 à 8 du nombre d'électrons sur la seconde couche. La seconde période courte est parallèle, correspondant à l'expansion régulière de la troisième couche. La période suivante, première période longue, débute de la même manière, la quatrième couche commençant à se développer. Cependant deux électrons sur la couche externe stabilisent momentanément cette quatrième couche, jusqu'à ce que la troisième couche ait atteint son maximum de 18 électrons. Nous avons ici les premiers des éléments de transition, et la période contient 18 éléments en tout. La seconde période longue est parallèle à la première et contient des éléments au sein desquels la quatrième couche s'accroît de 8 à 18 électrons, de même que d'autres au sein desquels la cinquième couche passe progressivement de 1 à 8.

La période longue suivante contient une série d'éléments qui ont longtemps constitué des énigmes pour les chimistes : les terres rares, maintenant appelées les lanthanides. Ceux-ci sont des éléments dits de transition interne, au sein desquels la quatrième couche s'accroît de 18 à 32 électrons, alors que les cinquième et sixième couches contiennent respectivement 9 et 2 électrons. Il apparaît que, quand la quatrième couche a été délimitée par la présence de 18 électrons, il est demeuré de la place pour les suivants, qui peuvent par conséquent y pénétrer sans occuper davantage d'espace. Les électrons externes de cette série d'atomes sont par conséquent placés dans un champ magnétique dû au noyau qui s'accroît d'une charge positive unitaire à chaque augmentation d'une unité du numéro atomique. Ceci fait que le rayon atomique et le volume atomique de ces éléments décroissent lorsque le numéro

atomique croît, contrairement à ce qui se passe habituellement dans un groupe.

Ceci est connu sous le nom de « contraction des lanthanides », phénomène qui affecte tous ces éléments. En raison de ce phénomène, il existe plusieurs paires d'éléments exceptionnellement sem-

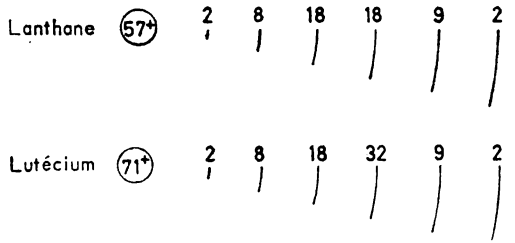



FIG. 3. — Couches électroniques du lanthane et du lutecium.

blables : l'un situé avant le lanthane et l'autre après, au sein des quelques groupes de transition suivants (voir fig. 3 et 4). Il ne faudrait cependant pas penser qu'il s'agit d'un phénomène isolé, car cela n'est qu'un cas spécial d'un changement plus général apparaissant par comparaison d'éléments successifs disposés au début d'autres périodes.

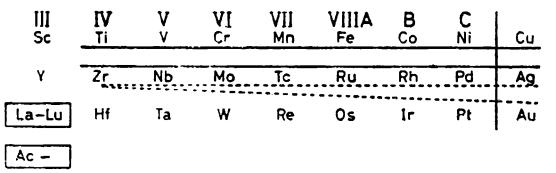



FIG. 4. — Effet de la contraction des lanthanides sur les ressemblances entre éléments d'un même groupe.
Pour les groupes IV à VIII, différence plus grande entre 1er et 2e élément qu'entre 2e et 3e.

Enfin la période suivante est incomplète. Elle contient quelques éléments situés en tête de la série des actinides, en gros parallèle à celle des lanthanides. Cette série s'est étendue du fait de l'apparition des éléments transuraniens, obtenus synthétiquement par bombardement d'éléments lourds naturels.

L'examen horizontal de la Classification périodique est un correctif nécessaire de l'examen vertical. Dans ce dernier, on a fréquemment tendance à insister sur les incompatibilités entre élé-

ments des sous-groupes d'un même groupe. C'est une des faiblesses souvent signalées des premières versions de la table, que de trouver, par exemple, le potassium et le cuivre, ou le manganèse et le chlore, dans un même groupe. En mettant plutôt en évidence le large éventail des propriétés dans la classification prise dans son ensemble, on obtient un effet d'unité essentiel à une étude systématique des éléments.

## LES RÈGLES DE FAJANS ET LES RELATIONS DIAGONALES DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

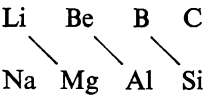
La raison des correspondances diagonales bien connues existant entre certains éléments de la table est simplement l'incidence des deux règles de Fajans. Ces règles concernent les tendances à la formation d'électrovalences et de covalences, c'est-à-dire dans le cas d'un métal, l'électropositivité de l'élément.

La première de ces règles dit que les covalences ont d'autant plus de chance d'apparaître que le nombre d'électrons à donner ou à retirer est important, de sorte que des ions fortement chargés sont rares ou impossibles. Le retrait ou le don d'un second électron doit vaincre l'effet de charge dû au retrait ou au don du premier, et ceci se répète pour chaque électron successif. Le travail nécessaire devient rapidement trop important pour les forces chimiques lorsque le nombre d'électrons mis en cause croît. L'apparition de covalences en résulte.

La seconde règle énonce que les électrovalences se produisent d'autant plus facilement que les cathions sont importants et les anions petits. Dans un atome de grande taille, les électrons périphériques sont moins soumis à la force attractive du noyau positif et donc plus facilement arrachés pour donner des cathions. Dans les atomes de petites dimensions, l'électron capté pour donner un anion peut s'approcher davantage du champ positif et sera par conséquent plus fortement tenu qu'au sein d'un anion plus grand.

L'effet de la première règle lorsque l'on passe du groupe I au groupe II est approximativement équilibré par l'effet de la seconde lorsque l'on passe de la première période à la seconde.

Les trois meilleurs exemples de similitude sont les suivants :




Le lithium montre sa ressemblance avec le magnésium sur tous les points par lesquels il manifeste ses différences avec le sodium. Les exemples sont nombreux : relative instabilité à la chaleur de son nitrate et son carbonate, faible solubilité de ses fluorure, hydroxyde, carbonate et phosphate, le haut degré d'hydratation de ses sels et ses réactions avec l'azote et le carbone.

Le béryllium présente une telle ressemblance avec l'aluminium qu'il a primitivement été considéré comme trivalent. Ils ont tous deux des réactions semblables avec les acides et les bases. Leurs oxydes et leurs hydroxydes sont tous deux amphotères. Ces deux métaux donnent des composés généralement covalents, et souvent fortement hydrolysés. Le chlorure de béryllium est presqu'aussi efficace que le chlorure d'aluminium dans les réactions de Friedel et Craft. Les principales différences s'expliquent en général par le fait que, dans les complexes, l'aluminium peut présenter une covalence maximale de 6, alors que celle-ci n'est que de 4 pour le béryllium. L'ion béryllium ne peut être hydraté au maximum que par $4H_2O$, alors que pour l'aluminium ce chiffre est souvent dépassé.

Le bore et le silicium se ressemblent fortement aussi. Ces éléments sont semblables par leur inertie chimique, leur point de fusion élevé et leur réaction lente avec les bases plutôt qu'avec les acides. Les oxydes sont acides et donnent des solides vitreux non volatils, et les borates et silicates ont également des propriétés parallèles. Les borures et les siliciures ont des propriétés semblables : infusibilité et absence de réactivité. Les halogénures des deux éléments sont covalents, volatils et facilement hydrolysés.

Des exemples de ressemblances diagonales existent avec d'autres couples d'éléments et comme la ligne séparant les éléments métalliques et non-métalliques est une diagonale, il existe naturellement plusieurs métalloïdes situés le long de celle-ci. Cependant, dans ces derniers cas, les ressemblances diagonales sont habituellement moins fortes que celles existant au sein d'un groupe, alors que dans le cas du béryllium, il y a probablement une ressemblance plus

marquée avec l'aluminium qu'avec le magnésium ou le zinc, et pour le bore, la ressemblance avec le silicium est plus forte qu'avec l'aluminium ou le gallium.

## LES RÈGLES DE FAJANS ET LE POTENTIEL IONIQUE

Nous avons vu (p. 60) que l'électrovalence est favorisée par une faible charge ionique et un cathion de grande dimension. Cartledge a essayé d'exprimer à la fois deux facteurs par une seule expression qu'il a appelé le potentiel ionique. Son expression est

$$\text{potentiel ionique } \varphi = \frac{z}{r}$$

où $z$ est la charge du cathion et $r$ son rayon.

En examinant les résultats obtenus pour plusieurs métaux, il a pu montrer que si $\varphi^{1/2}$ est inférieur à 2,2 l'oxyde du métal est basique. Si $\varphi^{1/2}$ est compris entre 2,2 et 3,2 les oxydes sont amphotères et si $\varphi^{1/2}$ est supérieur à 3,2 les oxydes sont acides.

CHAPITRE XI

# LA STRUCTURE DE L'ATOME

Les idées sur la structure de l'atome ont progressé parallèlement à l'arrangement systématique des éléments sous forme de la Classification périodique. Le premier pas qui consistait à ranger les éléments dans l'ordre des masses atomiques croissantes montra la récurrence des propriétés, qui fut plus tard reconnue comme due à la structure électronique des atomes. Plus tard encore, les valeurs des masses atomiques furent expliquées par le nombre de protons et de neutrons situés dans chaque atome.

Le physicien est intéressé par le noyau des atomes, mais le chimiste est beaucoup plus intéressé par leur structure électronique, et par la manière dont les électrons rendent compte de la formation du composé chimique. Les propriétés des composés, en fait, dépendent très étroitement de la façon dont les atomes sont liés ensemble pour former leurs molécules. Il est donc intéressant de donner un bref aperçu de la structure de l'atome et de la théorie électronique de la valence. Bien entendu des exposés complets figurent dans les grands traités de chimie générale.

Les éléments fondamentaux à partir desquels sont construits les atomes sont au nombre de trois, du point de vue du chimiste; ce sont : le proton, le neutron et l'électron, qui ont les propriétés indiquées dans le tableau ci-dessous :

| | Masse | Charge électrique |
|---|---|---|
| | — | — |
| Proton | 1 | + 1 |
| Neutron | 1 | 0 |
| Électron | 1/1850 | — 1 |

L'unité de masse est la masse atomique unité et la masse de l'électron est si faible à cette échelle, qu'elle est habituellement

considérée comme nulle. La charge de l'électron, qui peut être mesurée de façon précise, reçoit la valeur — 1.

Les atomes d'hydrogène, les plus légers de tous, contiennent chacun seulement un proton au centre, et autour de ce proton gravite un électron. Ceci équilibre la charge électrique en donnant un atome neutre, et la masse de l'atome est prise comme une unité. L'étude détaillée du mouvement de l'électron ne sera pas faite ici.

Le deuxième atome est l'hélium, l'élément le plus léger après l'hydrogène. Chaque atome d'hélium comprend deux protons et deux neutrons au centre qui constituent le noyau. Extérieurement au noyau se meuvent deux électrons, ce qui donne encore des atomes électriquement neutres. Cependant, la masse atomique est de 4 unités, en raison de la masse des neutrons et des protons.

Le 3e atome est le lithium dont chaque atome comporte 3 protons dans son noyau. Certains atomes ont 3 neutrons et d'autres 4, de sorte que certains ont une masse atomique de 6 et d'autres de 7. Dans tous les cas ils possèdent 3 électrons qui assurent la neutralité électrique. Ces deux sortes d'atomes de lithium sont appelées isotopes et ont les mêmes propriétés chimiques. La proportion des deux sortes d'atomes reste constante, ce qui fait que la masse atomique du lithium le demeure également, entre 6 et 7. Les 3 électrons sont répartis sur des couches : deux sur une couche interne, qui est ainsi saturée, de sorte que le 3e est sur une seconde couche.

Le 4e atome, le béryllium, a 4 protons et 5 neutrons dans son noyau et 4 électrons, deux sur la première couche et deux sur la seconde.

Chaque atome venant ensuite comporte un proton de plus dans son noyau que son prédécesseur. Le nombre de neutrons n'est jamais inférieur à celui des protons. Pour les éléments lourds, le nombre de neutrons croît plus vite que celui des protons.

Le nombre d'électrons est toujours égal à celui des protons dans un atome neutre. Les électrons sont répartis en couches, la première n'en contenant que deux, alors que la seconde peut aller jusqu'à 8.

La troisième couche commence alors à se remplir jusqu'à contenir également 8 électrons, puis la 4e commence. Finalement, cependant, la 3e couche peut aller jusqu'à 18 électrons.

Ensuite, il apparaît que les différentes couches doivent être subdivisées en sous-couches dont les orbites électroniques ont des

formes caractéristiques. Le tableau ci-dessous résume les subdivisions des 4 premières couches.

| Couche | Nombre maximum d'électrons | Type d'orbites | Nombre d'orbites |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 1*s* | 1 |
| 2 | 8 | 2*s*, 2*p* | 1, 3 |
| 3 | 18 | 3*s*, 3*p*, 3*d* | 1, 3, 5 |
| 4 | 32 | 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f* | 1, 3, 5, 7 |

Chaque orbite peut recevoir deux électrons de spin opposés. En suivant cet arrangement, la liste des premiers éléments se présente ainsi :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Hydrogène | | | | | | Hélium |
| Lithium | Béryllium | Bore | Carbone | Azote | Oxygène | Fluor Néon |
| Sodium | Magnésium | Aluminium | Silicium | Phosphore | Soufre | Chlore Argon |
| Potassium | Calcium | | | | | Brome Krypton |

Il apparaît que les éléments placés au début de chaque rangée, ou période : lithium, sodium et potassium sont les métaux alcalins fortement réactifs et monovalents.

Les éléments suivants : hélium, néon, krypton appartiennent à la famille des gaz inertes. Ils ont des structures stables. L'hélium a sa première couche saturée; dans le néon la seconde est complète, et les suivants ont huit électrons sur la couche externe.

Le fluor, le chlore, le brome et l'iode font partie de la famille des halogènes : métalloïdes très réactifs et monovalents. Ces faits montrent que doit exister un rapport entre la structure électronique et les propriétés des atomes. Les métaux, par exemple, ont des atomes qui comportent peu d'électrons sur leurs couches externes, alors que dans le cas des métalloïdes, les atomes n'ont besoin que de peu d'électrons pour compléter à huit leur couche externe.

Il existe deux principaux processus par lesquels deux atomes peuvent s'unir, deux mécanismes de valence. La première, l'électro-

valence, comporte le transfert d'électrons d'un métal à un métalloïde. Par exemple le sodium perd facilement son unique électron de la couche externe. Cette perte provoque l'apparition d'une charge positive non compensée. Ceci produit un cathion. D'un autre côté, les atomes de chlore acquièrent aisément un électron supplémentaire qui complète la couche à huit. L'atome a alors une charge négative. C'est un anion. Les anions et les cathions exercent les uns sur les autres une attraction électrostatique. C'est le mécanisme de l'électrovalence. Les ions sont libres de se déplacer lorsque le composé est dissous dans l'eau. Cette dissolution donne des électrolytes.

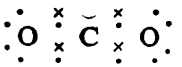
Puisque les ions existent déjà dans les solutions d'électrolytes, l'addition d'un réactif approprié provoque instantanément un précipité, par exemple du nitrate d'argent ajouté à un chlorure dissous.

Le second type principal de valence est la covalence qui est faite de la mise en commun d'électrons. Des exemples typiques sont fournis par les gaz usuels : hydrogène, oxygène, gaz carbonique; toutes les substances se présentant sous forme de gaz sont covalentes.

La molécule d'hydrogène $H_2$ consiste en deux atomes d'hydrogène. Les deux protons sont tenus ensemble par les deux électrons qui peuvent être considérés comme tournant autour des deux noyaux, tout en appartenant dans un certain sens chacun à un noyau. De cette façon, cette structure a un peu de la stabilité de l'hélium. La molécule d'oxygène comporte également deux atomes, donc chacun a six électrons sur sa couche externe. La molécule est rendue stable par la mise en commun de 4 électrons au lieu de 2; c'est ce qu'on appelle une double liaison O=O. Chaque liaison covalente est formée par mise en commun de deux électrons, chacun d'eux provenant d'un des atomes. Chaque atome de la molécule d'oxygène conserve également 4 électrons qui lui sont propres de sorte qu'avec les 4 électrons mis en commun, il peut être considéré comme ayant un octet complet, ou huit électrons.

Dans le cas du bioxyde de carbone, la situation se présente de la façon suivante : O=C=O. Les quatre électrons de la couche externe de l'atome de carbone sont tous mis en commun : deux avec un atome d'oxygène et deux avec l'autre. En retour, chaque atome d'oxygène partage aussi deux électrons avec le carbone,

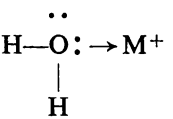
de sorte que le carbone dispose d'un octet complètement mis en commun.



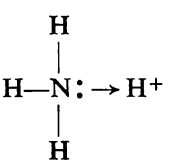
Chaque atome d'oxygène a quatre électrons mis en commun et quatre qui lui sont propres et a donc ainsi un octet complet.

A l'aide de ces trois exemples, nous pouvons voir comment les liaisons multiples ainsi que celles entre atomes dissemblables aussi bien que semblables, peuvent se former.

Il existe un type secondaire de valence : covalence de coordination ou coordinence, ou encore liaison semi-polaire. Dans ce cas les deux électrons formant la liaison de covalence proviennent tous deux du même atome, et en conséquence ce type est souvent représenté par A → B à la différence de la liaison covalente ordinaire : A—B. C'est par ce mécanisme que l'eau est liée aux cathions dans le cas de l'eau de cristallisation des sels :



C'est aussi le mécanisme de formation de nombreux radicaux comme le radical ammonium



Les deux électrons non mis en commun de l'atome d'azote dans l'ammoniac forment une coordinence avec un ion hydrogène pour former le cathion ammonium.

CHAPITRE XII

# STRUCTURES ÉLECTRONIQUES ET DIMENSION DES ATOMES

| Numéro atomique | Symbole | Couche K | Couche L | | Rayon de covalence | Rayon de l'ion | Ion | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1*s* | 2*s* | 2*p* | | | | |
| 1 | H | 1 | | | 0,28 | | | |
| 2 | He | 2 | | | 1,2 | | | |
| 3 | Li | 2 | 1 | | 1,33 | 0,78 | $Li^+$ | Première période courte |
| 4 | Be | 2 | 2 | | 0,89 | 0,31 | $Be^{2+}$ | |
| 5 | B | 2 | 2 | 1 | 0,80 | | | |
| 6 | C | 2 | 2 | 2 | 0,77 | | | |
| 7 | N | 2 | 2 | 3 | 0,74 | | | |
| 8 | O | 2 | 2 | 4 | 0,74 | 1,40 | $O^{2-}$ | |
| 9 | F | 2 | 2 | 5 | 0,72 | 1,36 | $F^-$ | |
| 10 | Ne | 2 | 2 | 6 | (1,6) | | | |

Tous les atomes suivants ont des couches K et L complètes, c'est-à-dire un noyau de néon.

Les chiffres correspondants au rayon de covalence des gaz inertes sont placés entre parenthèses en raison de la rareté des composés.

*Niveaux d'énergie*

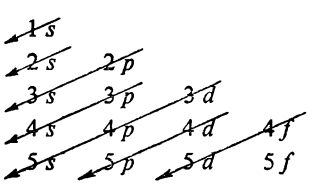
Le tableau fait apparaître l'ordre de remplissage des couches et sous-couches pour les 36 premiers éléments. C'est le suivant : 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 4*s*, 3*d*, 4*p*, etc...

La raison de cet ordre est que l'électron nouveau se place sur l'orbite disponible qui correspond au niveau d'énergie le plus bas,

| Numéro atomique | Symbole | Couche M 3s | 3p | 3d | N 4s | 4p | Rayon de covalence | Rayon de l'ion | Ion | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 11 | Na | 1 | | | | | 1,57 | 0,98 | $Na^+$ | seconde période courte |
| 12 | Mg | 2 | | | | | 1,36 | 0,65 | $Mg^{2+}$ | |
| 13 | Al | 2 | 1 | | | | 1,25 | 0,50 | $Al^{3+}$ | |
| 14 | Si | 2 | 2 | | | | 1,17 | | | |
| 15 | P | 2 | 3 | | | | 1,10 | | | |
| 16 | S | 2 | 4 | | | | 1,04 | 1,84 | $S^{2-}$ | |
| 17 | Cl | 2 | 5 | | | | 0,99 | 1,81 | $Cl^-$ | |
| 18 | Ar | 2 | 6 | | | | (1,9) | | | |
| 19 | K | 2 | 6 | | 1 | | 2,03 | 1,33 | $K^+$ | première période longue |
| 20 | Ca | 2 | 6 | | 2 | | 1,74 | 0,99 | $Ca^{2+}$ | |
| 21 | Sc | 2 | 6 | 1 | 2 | | 1,44 | 0,81 | $Sc^{3+}$ | première série de transition |
| 22 | Ti | 2 | 6 | 2 | 2 | | 1,32 | 0,68 | $Ti^{4+}$ | |
| 23 | V | 2 | 6 | 3 | 2 | | 1,22 | | | |
| 24 | Cr | 2 | 6 | 5 | 1 | | 1,17 | 0,64 | $Cr^{3+}$ | |
| 25 | Mn | 2 | 6 | 5 | 2 | | 1,17 | 0,91 | $Mn^{2+}$ | |
| 26 | Fe | 2 | 6 | 6 | 2 | | 1,16 | 0,83 | $Fe^{2+}$ | |
| 27 | Co | 2 | 6 | 7 | 2 | | 1,16 | 0,82 | $Co^{2+}$ | |
| 28 | Ni | 2 | 6 | 8 | 2 | | 1,15 | 0,78 | $Ni^{2+}$ | |
| 29 | Cu | 2 | 6 | 10 | 1 | | 1,17 | 0,96 | $Cu^+$ | |
| 30 | Zn | 2 | 6 | 10 | 2 | | 1,25 | 0,74 | $Zn^{2+}$ | |
| 31 | Ga | 2 | 6 | 10 | 2 | 1 | 1,25 | 0,62 | $Ga^{3+}$ | |
| 32 | Ge | 2 | 6 | 10 | 2 | 2 | 1,22 | | | |
| 33 | As | 2 | 6 | 10 | 2 | 3 | 1,21 | | | |
| 34 | Se | 2 | 6 | 10 | 2 | 4 | 1,17 | 1,98 | $Se^{2-}$ | |
| 35 | Br | 2 | 6 | 10 | 2 | 5 | 1,14 | 1,95 | $Br^-$ | |
| 36 | Kr | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | (2,0) | 1,95 | | |

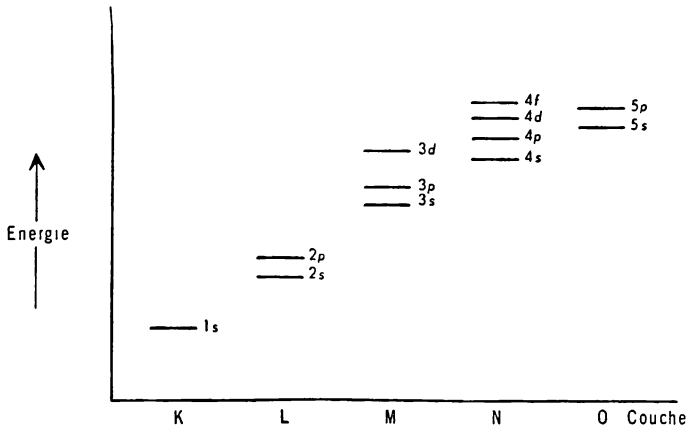
un peu comme le sable s'écoulant grain par grain dans le sablier d'autrefois.

Un moyen mnémotechnique commode pour se rappeler l'ordre de remplissage des orbites est donné par le tableau suivant :



Les lignes à 45° relient les orbites dans l'ordre de remplissage.

Une étude complète des niveaux d'énergie relève de la théorie des quanta et est très complexe. Cependant le graphique suivant donne une idée qualitative.




Ceci correspond à l'ordre de remplissage donné plus haut. On peut remarquer qu'il y a d'une manière générale augmentation d'énergie d'une couche à la suivante, mais les niveaux tendent à se rapprocher dans les couches successives. L'énergie de l'orbite 4*s* est légèrement inférieure à celle de l'orbite 3*d* et par conséquent la première se complète d'abord.

A part celle du niveau d'énergie existent deux autres règles gouvernant les structures électroniques des atomes; ce sont le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund de la multiplicité maximum.

Le principe d'exclusion de Pauli indique qu'aucune orbite ne peut recevoir plus de deux électrons et que ceux-ci doivent être de spin opposé. Une telle paire d'électrons est dite constituer un couple.

Le règle de Hund stipule que, au sein d'une sous-couche définie correspondant à un niveau d'énergie déterminé, aucun électron ne peut se placer sur une orbite qui contient déjà un électron avant que toutes les orbites disponibles ne renferment également un électron, c'est-à-dire qu'il y ait un maximum d'orbites contenant un seul électron de spin d'un seul signe.

Occasionnellement, on rencontre des exceptions mineures à

l'ordre qui devrait résulter de ces règles. Celles-ci sont dues soit à une sous-couche à moitié pleine, soit à une sous-couche complètement pleine, et nous pouvons en conclure qu'elles correspondent à des configurations particulièrement stables, tellement que cette stabilité l'emporte sur toute autre considération. Voir le cas du chrome 24 et du cuivre 29.

Nous pouvons maintenant résumer la structure de la Classification périodique de la façon suivante :

| Catégorie *s* | | Catégorie *d* | Catégorie *p* | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Li | Be | | B | C | N | O | F |
| Na | Mg | Sc—Zn | Al | Si | P | S | Cl |
| K | Ca | Y—Cd | Ga | Ge | As | Se | Br |
| Rb | Sr | | In | Sn | Sb | Te | I |
| Cs | Ba | | Tl | Pb | Bi | Po | At |

Les éléments de la catégorie *s* ont un ou deux électrons *s* sur la couche externe et aucun autre sur cette couche.

Les éléments de la catégorie *p* ont également quelques électrons sur les orbites *p*, tandis que les éléments de transition, avec les orbites *d* en cours de complément peuvent être appelés les éléments de catégorie *d*. Les seules autres orbites à remplir sont les orbites *f* et les éléments correspondants, qui n'ont pas été indiqués ci-dessus pour plus de simplicité, sont les lanthanides et les actinides dont il sera parlé aux pages 76 et 81.

Un inconvénient de cette disposition est de placer le zinc, le cadmium et le mercure avec les éléments de transition dans la catégorie *d*. Ceci ne peut être évité, cependant, car ces éléments ayant des orbites *d* saturées ils ne présentent plus les propriétés de transition. Voir chapitre II, page 9.

L'arrachement d'un électron à un atome nécessite une dépense d'énergie. De même si un électron passe d'une orbite à une autre, la nouvelle orbite doit nécessairement correspondre à un niveau d'énergie supérieur, et à nouveau il y a dépense d'énergie, bien que d'une quantité plus faible dans ce cas.

Ces changements d'énergie correspondent aux propriétés spectroscopiques des éléments, mais une analyse plus détaillée sortirait du cadre de ce livre.

CHAPITRE XIII

# ÉLECTROPOSITIVITÉ ET ÉLECTRONÉGATIVITÉ

## ÉLECTROPOSITIVITÉ

Les éléments électropositifs sont les métaux. Ceux dont le caractère métallique est le plus affirmé, du point de vue chimique, sont les plus électropositifs, c'est-à-dire possèdent la plus forte tendance à perdre des électrons : $M \rightarrow M^+$. Cette tendance à perdre des électrons peut être mesurée par le potentiel d'électrode, mais en solution les phénomènes sont fréquemment plus complexes sous l'influence de facteurs comme l'hydratation des ions. Le potentiel d'ionisation à l'état gazeux peut cependant être mesuré par spectroscopie, sans complications dues à l'hydratation. Les métaux peuvent être disposés dans l'ordre des potentiels d'ionisation. On obtient une série électrochimique. Il ne faut pas oublier qu'un certain nombre de métaux sont moins électropositifs que l'hydrogène. Ces métaux ne libèrent pas l'oxygène des acides.

Bien que, pour diverses raisons, l'électropositivité ait été remplacée par l'électronégativité en tant que grandeur ayant une signification quantitative, il est cependant commode d'utiliser l'ancien terme pour les métaux qui après tout, constituent la majorité des éléments. Il est nécessaire d'avoir la compréhension des propriétés chimiques les plus caractéristiques des éléments électropositifs. L'examen d'une famille d'éléments montre l'échelonnement de ces propriétés.

La tendance des atomes à perdre des électrons est régie par les règles de Fajans et se trouve la plus forte pour les atomes de grande taille qui donnent des cathions monovalents. Au sein de tels atomes, les électrons externes (électrons de valence) sont placés dans un champ plus faible que dans les atomes petits, en raison de leur

plus grande distance du noyau positif. Le retrait successif des électrons demande une force croissante en raison de la charge positive à vaincre. Par conséquent le comportement électropositif devient moins marqué à mesure que la taille de l'atome décroît et que la valeur de la charge du cathion résultant augmente.

Les éléments très électropositifs donnent des composés fortement ionisés dans l'eau ou à l'état fondu et qui ne sont pas volatils. Les oxydes et les hydroxydes sont basiques en raison de l'ionisation : $MOH \rightarrow M^+ + OH^-$ plutôt que $MOH \rightarrow MO^- + H^+$ ; ce qui se passerait pour un élément électronégatif. Ils ont en général une réactivité marquée avec les acides et dans les cas extrêmes, avec l'eau. Lorsqu'on arrive aux éléments moins fortement électropositifs, il faut utiliser un oxydant pour les faire réagir. Seuls les éléments fortement électropositifs donnent, en général, des sel avec les oxacides, tels que les carbonates ou les sulfates. Le radical sulfate ou carbonate n'est pas aussi puissant que par exemple, un atome de fluor, pour extraire des atomes un ou plusieurs électrons et donner des cathions.

De même qu'on peut comparer la tendance à la perte d'un électron $M \rightarrow M^+$, en caractérisant le comportement électropositif, on peut examiner la difficulté de réintroduire cet électron. Il existe un processus courant tendant à provoquer le mouvement inverse $M^+ \rightarrow M$, c'est l'hydratation du cathion par action de l'oxygène donneur d'électron. $H_2O \rightarrow M^+$ (liaison de coordinence) mettant en cause une ou plusieurs molécules d'eau. La charge positive est répartie sur tout le complexe et ne se trouve plus exclusivement sur le métal. Ce mouvement inverse, et donc l'hydratation du cathion, se produisent d'autant moins facilement que l'ionisation $M \rightarrow M^+$ est plus aisée. Inversement, si l'ionisation n'est pas forte, le cathion subira plus facilement l'hydratation. En comparant les degrés moyens d'hydratation des sels, il est donc aisément possible de disposer les métaux dans l'ordre d'électropositivité croissante. L'hydratation anionique est d'importance beaucoup plus faible que l'hydratation des cathions, mais de toutes façons son influence peut être éliminée en comparant les sels d'un même anion.

Les sels d'éléments faiblement électropositifs s'hydrolysent plus facilement que ceux des métaux forts. On peut obtenir des oxydes-sels ou des sels basiques. De même les éléments faiblement électropositifs ont tendance à former davantage de complexes que les

métaux forts, la tendance à donner des complexes étant approximativement inversement proportionnelle au degré d'ionisation.

Nous pouvons par conséquent tracer un graphique pour chacune des sept propriétés chimiques principales, qui peut alors être utilisé pour comparer l'électropositivité des familles d'éléments : degré d'ionisation de composés comparables, nature relativement basique ou amphotère des oxydes et des hydroxydes, réactivité avec les acides, nombre de sels formés avec les oxacides, degré d'hydratation des sels, degré d'hydrolyse des sels et nombre relatif de complexes formés. Il n'est pas forcé que la même indication soit fournie par chacune de ces propriétés, ni que l'ordre basé sur les propriétés chimiques soit identique à celui construit sur les propriétés physiques. Il y a cependant une concordance générale.

La comparaison des groupes de la Classification périodique montre que dans certains cas le caractère électropositif des éléments croît avec le numéro atomique, mais que dans d'autres groupes c'est l'inverse qui est vrai. L'allure générale est indiquée sur la figure n° 5.

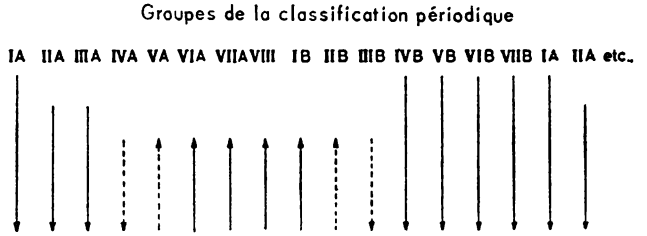



FIG. 5. — Caractère électropositif des différents groupes.

On peut remarquer que les groupes extrêmes présentent la première disposition alors que les groupes centraux ont la seconde. Il y a doute dans les zones intermédiaires, en raison de résultats contradictoires. Ceci n'est pas inattendu.

Les groupes centraux, au sein desquels le caractère électropositif diminue lorsque croît le numéro atomique, sont ceux où la taille des atomes n'augmente que peu ou pas du tout avec le numéro atomique. Ces atomes, compacts et lourds bien que métalliques ne donnent pas de simples cathions et ont à cet égard un comportement de métal noble.

## ÉLECTRONÉGATIVITÉ

Il a été indiqué plus haut (p. 72) que la notion d'électronégativité avait reçu une signification quantitative. Celle-ci a été introduite pour la première fois, par L. Pauling, à partir de 1932. Il tira initialement ses valeurs de considérations sur l'énergie de liaison, mais les chiffres eux-mêmes sont arbitraires. Ils peuvent être utilisés pour indiquer de façon relative les énergies de liaison et les stabilités des composés. Les composés les plus fortement ionisés résultent de la combinaison d'éléments dont les électronégativités diffèrent au maximum, et les composés de covalence se forment, lorsque les électronégativités sont semblables.

Le tableau suivant donne quelques valeurs pour des éléments disposés comme dans la Classification périodique.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | | | | | | H |
| 2,1 | | | | | | 2,1 |
| Li | Be | B | C | N | O | F |
| 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 | 3,0 | 3,5 | 4,0 |
| Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl |
| 0,9 | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 2,1 | 2,5 | 3,0 |
| K | Ca | | | | Se | Br |
| 0,8 | 1,0 | | | | 2,4 | 2,8 |
| Rb | Sr | | | | Te | I |
| 0,8 | 1,0 | | | | 2,1 | 2,4 |
| Cs | Ba | | | | | |
| 0,7 | 0,9 | | | | | |

On peut voir que, pour les groupes indiqués ici, l'électronégativité diminue lorsque croît le numéro atomique, ce qui est en accord avec le caractère électropositif croissant de ces éléments. Les courbes d'égale électronégativité seraient des diagonales, correspondant aux relations diagonales déjà mentionnées (p. 60).

CHAPITRE XIV

# LES ÉLÉMENTS DE TRANSITION

Les deux premières périodes de la Classification périodique, appelées périodes courtes, contiennent chacune huit éléments qui montrent une gradation à peu près régulière de leurs propriétés au fur et à mesure du développement de la couche externe d'électrons. Les éléments vont des métaux alcalins fortement électropositifs aux halogènes fortement électronégatifs. Les périodes longues, d'un autre côté, contiennent un certain nombre d'éléments voisins ayant entre eux des ressemblances prononcées, ainsi que des éléments disposés comme ceux des périodes courtes. Ces éléments qui présentent des similitudes avec leurs voisins situés sur une même ligne horizontale, contrevenant ainsi aux ressemblances existant au sein des premiers groupes, sont appelés éléments de transition et sont tous des métaux. Il est difficile de définir rigoureusement en quelques mots l'état dit de transition.

La structure électronique des atomes fournit l'explication de l'état de transition. Dans les deux périodes courtes, chaque élément possède un électron de plus que son prédécesseur sur la couche externe. En allant du lithium au néon, les huit éléments ont de un à huit électrons sur la seconde couche, et les huit éléments du sodium à l'argon reproduisent cet échelonnement sur la troisième couche. Cette troisième couche est provisoirement saturée par huit électrons et le potassium et le calcium commencent à constituer la quatrième couche. Ensuite, à partir du scandium, des électrons supplémentaires peuvent compléter la troisième couche jusqu'au chiffre total de 18, tout en conservant, dans la plupart des cas, la paire d'électrons de la quatrième couche (paire 4*s*) [1].

[1] *s*, *p*, *d*, *f*, sont les noms donnés aux orbites électroniques. Ils ont pour origine les raies spectrales qui leur sont associées. Chaque orbite peut comporter deux électrons de spin opposé.
Seuls les électrons *s* se trouvent sur la première couche (2 au maximum).

Ces éléments, qui comportent de 9 à 17 électrons sur la troisième couche, sont dits de transition. Une définition raisonnable des éléments de transition serait : « sont de transition les éléments ayant une couche d'électrons incomplète autre que la couche externe ». Cette définition élimine le potassium, le calcium et le zinc pour lesquels la troisième couche est complète avec 18 électrons. Le cuivre présente la particularité de n'être de transition qu'à l'état cuivrique.

Les orbites électroniques disponibles sont toujours complétées par l'électron supplémentaire dans l'ordre des niveaux d'énergie croissants. Cet ordre est clair jusqu'au huitième électron de la troisième couche. Il est le suivant :

$$1s\,(2) \quad ; \quad 2s\,(2) \quad , \quad 2p\,(6) \quad ; \quad 3s\,(2) \quad , \quad 3p\,(6)$$

L'orbite suivante à recevoir un électron est la $4s$ (potassium, calcium). Cette dernière est à un niveau d'énergie légèrement inférieur aux orbites $3d$ qui se remplissent donc ensuite et ces dernières à leur tour ont une énergie un peu plus faible que les orbites $4p$ : $4s\,(2)$; $3d\,(10)$; $4p\,(6)$, ce qui fait un total de 18, soit le nombre d'éléments de la première période longue.

Une des propriétés les plus significatives de l'état de transition est la valence variable. Le fer présente les valences 2, 3 et 6. Le manganèse peut avoir des valences allant de 2 à 7. Il apparaît maintenant que cela est dû à la faible différence d'énergie entre les orbites des couches externe et avant-dernière; dans le cas de la première période longue les orbites $4p$ et $3d$. L'énergie chimique d'oxydation est suffisante pour faire passer les électrons des orbites $3d$ à $4p$, rendant ainsi disponibles de nouveaux électrons pour les effets de valence (1).

L'atome de manganèse neutre a la structure 2.8.(8.5)2 et l'ion manganeux est $2.8.(8.5)^{++}$. Ceci n'est pas une structure de gaz inerte, et les 5 électrons $3d$ peuvent être retirés par oxydation successive. Les valences plus élevées sont naturellement des covalences et non des électrovalences. Le manganèse donne facilement

La seconde couche peut en outre comporter des électrons $p$ : trois orbites, donc 6 électrons au maximum. La troisième couche peut avoir en plus cinq orbites $d$ (jusqu'à 10 électrons) et la quatrième couche encore sept orbites $f$ (jusqu'à 14 électrons).

(1) Une hybridation des électrons de valence parmi les différentes orbites disponibles a alors lieu, ce qui assure leur équivalence.

naissance à l'ion permanganate symétrique avec une seule charge négative. En accord avec les règles de Fajans, la réaction par covalence est favorisée par le faible volume atomique du manganèse et des autres éléments de transition. Ils se placent aux minima des courbes de Lothar Meyer (voir p. 55) et l'accroissement du volume atomique observé lorsqu'on parcourt en descendant les groupes de transition est moins important que dans les autres groupes.

Les métaux de transition ont une grande activité catalytique aussi bien à l'état métallique que sous forme de composés. Une théorie de l'activité catalytique est basée sur la formation de composés intermédiaires. Il est clair que ces métaux, grâce à leur valence variable, sont particulièrement aptes à former des intermédiaires instables.

Les composés des métaux de transition, de nature ionique ou covalente, sont en général fortement colorés, à la différence de la plupart des composés des autres éléments. L'origine de la couleur est l'absorption préférentielle de certaines longueurs d'ondes visibles de lumière incidente. Ce phénomène se produit lorsque le quantum d'énergie d'une longueur d'onde déterminée correspond à la différence des niveaux d'énergie sur l'avant-dernière couche et la couche externe. Lorsque les différences d'énergie sont plus importantes, la lumière ultra-violette peut être absorbée sans que le soit la lumière visible. L'absorption de l'énergie lumineuse place l'atome dans un état d'excitation où certains électrons ont été élevés à des niveaux d'énergie supérieurs.

Les métaux de transition sont paramagnétiques, c'est-à-dire ont tendance à se déplacer dans la direction de la plus grande densité de lignes de force d'un champ magnétique. Cette propriété est partiellement due aux électrons ayant un spin d'un sens donné sans qu'un autre électron ait le spin opposé. Ces éléments ayant des couches d'électrons incomplètes possèdent dans beaucoup de cas plusieurs électrons de ce type. Les composés des métaux de transition peuvent également être paramagnétiques. Une étude des propriétés magnétiques fournit de précieux renseignements sur la structure électronique.

Les ions simples des éléments de transition, comme il a été remarqué plus haut, n'ont pas des structures de gaz inertes et ne sont pas en général très stables en milieu oxydant. Les états intermédiaires d'oxydation au sein de composés covalents simples, ne sont

pas cependant nécessairement plus stables, par exemple $Mn^{IV}$ covalent : 2.8.(8.3)8. Ils peuvent être stabilisés par formation de complexes. Les métaux de transition sont particulièrement aptes à en former. Cette propriété ne leur appartient pas en propre de façon aussi exclusive que celles mentionnées plus haut. Elle se retrouve dans le cas de beaucoup de métaux qui ne sont pas fortement électropositifs.

La structure des éléments de transition a été exposée précédemment à propos de la première période longue. La seconde période longue est constituée de façon semblable, avec l'orbite 5*s* complétée d'abord, suivie par les orbites 4*d*. La dernière des orbites 4*d* est complète dans le cas de l'argent, qui n'a qu'un électron 5*s* à l'état normal et est par conséquent surtout monovalent : 5*s* (2); 4*d* (10) 5*p* (6) : de nouveau un total de 18. Les premiers éléments de transition de cette période : Zr, Nb, Mo, sont plus facilement oxydés que les métaux correspondants de la première période longue, en raison de l'extraction plus aisée des électrons 4*d* d'une couche incomplète, comparés aux électrons 3*d* de la première période longue. Pour l'argent, la couche complète résiste à l'attaque de tous les réactifs sauf les plus puissants : fluor. En cela il diffère nettement du cuivre qui est oxydé beaucoup plus facilement.

La seconde période longue est complète avec le gaz rare xénon : 2.8.18.18.8. Mais, de même que la troisième couche pouvait se développer lorsque les orbites 4*d* avaient été saturées, la quatrième peut finalement s'enrichir jusqu'à 32. Cette expansion commence lorsque les orbites 6*s* sont saturées, car les orbites 4*f* ont un niveau d'énergie plus élevé que les 6*s*, mais inférieur à celui des 5*d* ou 6*p*. Puisqu'il y a deux couches d'électrons extérieures à la quatrième qui contiennent des électrons, la série des éléments dans laquelle se produit l'expansion de 18 à 32 peut être appelée celle des éléments de transition « intérieurs ». Ils sont connus sous le nom de lanthanides et sont exceptionnellement semblables entre eux.

La troisième période longue se poursuit ensuite par l'expansion de la cinquième couche : les orbites 5*d* se complètent dans les éléments allant de l'hafnium à l'or : 6*s* (2); 4*f* (14); 5*d* (10); 6*p* (6) soit au total 32.

La quatrième période longue est incomplète, mais est un fidèle reflet de la troisième. L'actinium commence la seconde série d'éléments de transition intérieurs, connus sous le nom d'actinides,

dans laquelle les orbites *5f* sont successivement saturées. Cette série inclut les éléments transuraniens jusqu'à l'élément 103. Une grande part de l'intérêt de ces éléments découle du problème de leur structure atomique comparée à celle des lanthanides.

Les éléments de transition sont un phénomène normal de la classification périodique, reconnu depuis l'établissement de la théorie quantique de la structure électronique des couches. Leur explication satisfaisante par les structures électroniques a donné un poids supplémentaire à la théorie électronique et également renforcé la valeur de la classification périodique.

CHAPITRE XV

# LES ACTINIDES ET LES ÉLÉMENTS TRANSURANIENS

La découverte des éléments transuraniens par Seaborg et ses collaborateurs depuis 1940 a été de la plus grande importance et a amené un regain considérable d'intérêt pour la chimie minérale. Cette importance a de nombreuses raisons, tant théoriques que pratiques.

Le fait que ces éléments sont obtenus par synthèse signifie la fin de la recherche de la transmutation par les alchimistes. Ils sont obtenus atome par atome, par bombardement au moyen de neutrons ou d'ions positifs accélérés. Dans le premier cas, lorsque les neutrons sont absorbés par U 238, l'atome produit U 239 est un émetteur de rayons $\beta$, donnant par suite l'élément n° 93 : Neptunium (voir p. 87). Celui-ci est à son tour un émetteur de $\beta$ et donne l'élément n° 94 : Plutonium Pu 239. Ce processus peut être obtenu sur une grande échelle en utilisant les flux neutroniques intenses existant au sein des réacteurs nucléaires. Le plutonium a de l'importance sur le plan militaire, et se révélera sans aucun doute d'une grande valeur commerciale comme combustible nucléaire, car ses atomes sont fissibles lorsqu'ils sont placés dans un flux de neutrons lents, en libérant de l'énergie et des neutrons supplémentaires.

La méthode de bombardement neutronique est utile pour les éléments situés juste au-delà de l'uranium, mais pour ceux placés plusieurs numéros au-dessus, il est nécessaire d'utiliser des ions positifs très fortement accélérés, tels que les particules alpha, ainsi que des atomes réduits à leur noyau comme celui du carbone dont tous les électrons ont été arrachés. Ces réactions nucléaires deviennent de plus en plus difficiles à obtenir, au fur et à mesure que s'accroît le numéro atomique, en raison de la barrière de

potentiel régnant autour du noyau. Le résultat est que le rendement décroît progressivement quand le numéro atomique augmente; dans le cas de l'élément nº 102 : Nobelium, fabriqué en 1957, un total de 17 atomes a été observé. Cela était suffisant pour déterminer la période : 10 minutes (durée au bout de laquelle la moitié des atomes existant initialement ont été désintégrés).

Parmi les éléments transuraniens maintenant connus figurent des membres de la série radioactive $4n + 1$, précédemment inconnue. Cette série comprend, comme produits de filiation, des isotopes du francium et de l'astate (87, 85) qui sont by-passés par l'autre série, et elle se termine par un isotope stable du bismuth au lieu du plomb.

Puisque ces éléments sont produits en très faibles quantités tout au moins au stade actuel, des techniques nouvelles et élégantes ont été mises au point pour travailler sur des quantités plus petites que jamais auparavant. L'identification de l'élément est facilitée par les caractéristiques radio-actives, mais même ainsi les difficultés restent très grandes. Cependant, les propriétés chimiques de nombreux éléments transuraniens ont été maintenant étudiées en détail. Les techniques mises en œuvre sont d'une grande signification pratique, et ont des applications dans beaucoup d'autres domaines de travail. Elles ont déjà été utilisées pour un réexamen de quelques éléments radio-actifs comme le polonium dont la chimie présentait de nombreuses difficultés et n'était par conséquent que mal connue. Cet élément, jusqu'alors isolé en quantités très faibles à partir de la pechblende, peut maintenant être obtenu par bombardement du bismuth, ce qui le rend un peu plus accessible.

L'étude des éléments transuraniens a finalement résolu la controverse élevée à propos de la quatrième période longue de la classification périodique. Cette période est incomplète et après que la structure électronique des lanthanides ait été élucidée, la question de l'existence d'une seconde série de transition « intérieure » et de son commencement se posa. On sait maintenant que la série des lanthanides est répétée dans le même groupe, en partant de l'actinium de numéro atomique 89. Le Thorium (90) a une analogie très étroite avec le cerium, etc... Au fur et à mesure que chaque élément transuranien était obtenu, il apparaissait comme analogue au lanthanide correspondant. Ceci apparaît de la façon la plus claire au cours de la séparation par échange d'ion. En effet les ressemblances sont si étroites que l'apparition de la chute attendue

d'éluat peut presque servir de confirmation de l'identité d'un nouvel élément.

L'étude des quelques premiers membres de la série des actinides montre rapidement qu'ils sont plus facilement oxydés que les lanthanides correspondants et dans certains cas plus complètement. Le Thorium n'a pas d'état trivalent correspondant aux composés céreux. L'uranium présente une valence stable de 6, à la différence du néodymium, etc... Cette tendance générale se poursuit avec le neptunium et le plutonium. Et ce n'est qu'avec le curium (analogue au gadolinium) qu'on trouve une valence stable maximum de 3. L'oxydation plus facile doit signifier que les niveaux d'énergie sont proches les uns des autres pour les éléments qui se correspondent. C'est la tendance générale dans les dernières périodes, ainsi qu'il apparaît par ailleurs. L'étude des séries de transition normales, montre que les éléments les plus lourds de chaque groupe présentent leur plus grande stabilité aux valences élevées et sont moins facilement réduits à leur état de valence la plus haute. Il faut donc attendre d'autres observations qu'elles fassent apparaître la principale différence entre les actinides et les lanthanides.

Un des résultats de la production du plutonium à grande échelle est que plusieurs éléments transuraniens, obtenus comme sous-produits, deviendront probablement disponibles en quantités non négligeables. Ceci signifie que leurs radiations caractéristiques pourraient être utilisées. C'est le cas, par exemple, de l'américium en radiographie.

CHAPITRE XVI

# ABONDANCE RELATIVE DES ÉLÉMENTS ET FORMES SOUS LESQUELLES ILS APPARAISSENT DANS LA NATURE

De nombreux facteurs déterminent comment les éléments se rencontrent dans la nature sous forme de minerais. En tenant compte de ces facteurs, il est possible de faire apparaître un certain ordre là où autrement semble régner l'arbitraire. Les principaux facteurs sont : l'abondance relative de l'élément, sa réactivité, ses relations de solubilité, sa volatilité, et les dimensions relatives de ses atomes.

L'abondance relative des éléments a été estimée par V. Goldschmidt, parmi d'autres auteurs. Certaines remarques peuvent être tirées de l'examen du graphique obtenu en portant en abscisse le numéro atomique et en ordonnée l'abondance relative de l'élément. Ces remarques ont une signification importante pour la stabilité des noyaux atomiques sous l'action de forces telles qu'un bombardement par des particules accélérées. Il apparaît clairement qu'en général les éléments à numéro atomique pair sont plus abondants que les impairs, et que les éléments lourds sont moins abondants que les légers. Il existe quelques exceptions : par exemple le lithium, le béryllium et le bore sont plus rares que cette loi tendrait à le prévoir, et l'aluminium est un élément à numéro impair qui se situe parmi les plus abondants (3e). Puisque l'oxygène est nettement l'élément le plus abondant, il est évident qu'il existe une chance très grande de rencontrer un élément déterminé combiné avec l'oxygène. Il est naturellement plus facile de mettre en évidence des principes dans ce cas que par exemple dans celui de l'iode qui est très rare.

La réactivité des éléments peut être comparée au moyen de leur

position au sein de la série électrochimique (voir p. 90) ou par l'électronégativité, qui mesure l'attraction électronique d'un atome. Il apparaît ainsi que les éléments les plus électronégatifs sont unis aux plus électropositifs, puis que ceux un peu moins électronégatifs sont unis aux éléments les plus électropositifs restants. Les métaux alcalins se rencontrent sous forme d'halogénures, surtout de chlorures. Les métaux alcalino-terreux sont combinés à l'oxygène, et les oxydes fortement basiques se sont combinés avec des gaz acides pour donner des carbonates et des sulfates. Puis on rencontre des métaux demeurés sous forme d'oxydes, légèrement moins basiques, et ces mêmes métaux se rencontrent également sous forme de sulfures. Seuls quelques métaux nobles se trouvent à l'état natif.

Ce facteur seul ne peut rendre compte de l'abondance d'un certain nombre de minerais. Par exemple il n'explique pas pourquoi le fluorure existe en quantités importantes sous forme de fluorure de calcium et non, par exemple, de fluorure de sodium. Il se trouve également sous forme de fluorure de sodium mélangé au fluorure d'aluminium, ce mélange constitue la cryolithe. La solubilité dans l'eau est un facteur expliquant la présence de chlorures, bromures et iodures dans l'eau de mer, et l'existence de certains dépôts provenant de mers desséchées comme le sel du Cheshire. On peut penser que les fluorures alcalins pourraient se trouver dans l'eau de mer. Cependant, de nombreux fluorures sont insolubles, et, parmi les métaux électropositifs donnant des fluorures insolubles, le calcium est probablement plus abondant. La chaleur de formation du fluorure d'un métal fortement électropositif comme le calcium serait plus grande que pour un métal moins électropositif. Les solubilités mutuelles à l'état fondu ont également joué un rôle important à des périodes reculées de l'histoire de la terre, et peuvent expliquer de nombreux cas de composés doubles et de présences simultanées.

La volatilité explique la présence de gaz dans l'atmosphère, la fuite de l'hélium et de l'hydrogène, gaz qui est relativement beaucoup plus abondant dans l'univers que sur la terre, et la présence généralisée de carbonates et de sulfates formés par combinaison des gaz acides correspondants avec des oxydes. Elle est largement responsable de la présence du soufre natif dû à l'interaction de deux gaz : bioxyde de soufre et hydrogène sulfuré. Le fait que les silicates et les phosphates ne soient pas volatils et soient insolubles

a probablement aussi une certaine importance, en empêchant beaucoup d'échanges.

Les dimensions relatives des atomes ont un effet sur le réseau cristallin adopté, et par là sur la présence ou l'absence d'isomorphisme. Les éléments d'une même famille ne se rencontrent pas toujours ensemble. Si les composés correspondants ne peuvent pas être isomorphes, il est peu probable qu'ils se trouvent dans les mêmes dépôts. Des similitudes de dimension expliquent certains cas de présence simultanée d'éléments qui n'appartiennent pas à la même famille. Ainsi les métaux de transition ont des volumes atomiques très semblables, et souvent plusieurs d'entre eux se trouvent dans le même minerai. Le cas des terres rares est un exemple : ici la ressemblance extraordinaire des propriétés et le fait que la taille ne varie que lentement se trouvent réunis, ce qui explique que dans les minerais appropriés, un grand nombre de ces éléments est toujours présent ensemble. Ces minerais contiennent aussi fréquemment de l'yttrium, du thorium et plusieurs autres métaux de transition qui peuvent ou non correspondre étroitement par les propriétés, mais sont étroitement semblables par la taille de leurs atomes.

CHAPITRE XVII

# RADIOACTIVITÉ ET STABILITÉ NUCLÉAIRE

Une caractéristique de la table est la présence du groupe d'éléments lourds radio-actifs. Il n'existe pratiquement aucun isotope radio-actif naturel d'éléments plus légers que le plomb de numéro 82 ($^{40}K$ est une exception) alors que tous les éléments plus lourds sont radio-actifs, à l'exception peut-être du bismuth 83. Les problèmes posés par la découverte de la radio-activité ont été pratiquement résolus au siècle actuel, et leur solution a largement aidé au développement de la théorie atomique.

Chaque élément radio-actif (« nuclide » est un terme plus approprié) se désintègre à un rythme déterminé qui lui est propre. Ce rythme est défini en exprimant la proportion d'atomes présents à un moment déterminé qui se désintègrent pendant l'unité de temps. Le temps nécessaire à la désintégration de la moitié des atomes est appelé la période. La désintégration est en général marquée par l'émission d'une particule $\alpha$ ou $\beta$ par le noyau. La particule $\alpha$ est un noyau d'hélium : 2 protons + 2 neutrons, $^{4}_{2}He$, alors que la particule $\beta$ est un électron provenant de l'échange suivant :

$$\text{neutron} \rightarrow \text{proton} + \text{électron, c'est-à-dire } {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{1}_{+1}p + {}^{0}_{-1}e$$

Russell, Soddy et Fajans ont formulé leur loi du déplacement pour exprimer l'effet de la désintégration sur l'atome qui en résulte. L'émission d'une particule $\alpha$ signifie que le noyau restant aura une masse plus légère de 4 unités, et sera deux places plus bas dans le classement des numéros atomiques que l'atome désintégré. L'émission d'une particule $\beta$, d'un autre côté, produit un atome ayant la même masse atomique mais dont le numéro atomique est plus élevé d'une unité. Il s'ensuit que si un atome émet d'abord une

particule $\alpha$ et ensuite deux particules $\beta$, le produit sera un isotope de l'élément d'origine ayant une masse atomique plus faible de 4 unités. Cela a été le premier exemple d'isotopie reconnu.

En cherchant la raison pour laquelle certains éléments se désintègrent spontanément, les savants ont comparé les isotopes stables connus avec les « nuclides » radio-actifs et en ont déduit les lois de la stabilité nucléaire.

— 1) *Rapport neutron-proton.* Celui-ci n'est jamais inférieur à 1 sauf dans le cas de l'hydrogène qui ne contient pas de neutron du tout. Les éléments 2 à 20 ont un rapport à peu près égal à 1, alors que pour les éléments plus lourds, il croît progressivement jusqu'à une valeur d'environ 1,5 pour le plomb de numéro 82.

— 2) *Règle du nombre pair.* Les éléments dont le numéro atomique est pair sont habituellement plus abondants que ceux à numéro impair, et ont davantage d'isotopes. Les nombres d'isotopes d'éléments radio-actifs sont d'environ 220 pour les numéros pairs et 60 pour les impairs. Les « nuclides » où le nombre de neutrons est pair sont également plus nombreux que ceux où il est impair, et presque tous les éléments très abondants sont de la catégorie pair-pair : l'oxygène avec 8 protons et 8 neutrons, le silicium avec 14 + 14, le calcium avec 20 + 20, le fer avec 26 + 30, le magnésium avec 12 + 12 en sont des exemples. Les « nuclides » où les deux numéros sont impairs à la fois sont peu nombreux et peu répandus. Ils comprennent le deuterium : 1 neutron + 1 proton (isotope rare de l'hydrogène), le lithium 6 (3 + 3), le bore 10 (5 + 5) et l'azote 14 (7 + 7). Ce dernier est le seul qui soit quelque peu abondant parmi tous ces éléments.

— 3) *Charge positive totale.* A l'examen il apparaît que les deux règles précédentes s'appliquent également aux éléments radio-actifs et sont par conséquent des règles générales concernant l'existence de tout « nuclide ». La seule différence entre « nuclides » radio-actifs et non radio-actifs est apparemment la charge positive totale. Lorsque cette charge excède 82, la répulsion entre protons provoque l'instabilité du noyau, quel que soit le nombre d'électrons présents. Les éléments radio-actifs avec un rapport neutron-proton plutôt faible sont alors des émetteurs $\alpha$, alors que ceux ayant un rapport neutron-proton plus élevé sont émetteurs $\beta$, puisque le résultat de l'émission $\alpha$ est d'élever ce rapport, alors que l'émission $\beta$ le diminue.

Parmi les radio-éléments artificiels, l'émission $\beta$ est la forme d'activité la plus fréquente, puisqu'ils ont habituellement un rapport élevé, qu'ils soient produits par absorption de neutrons dans un réacteur nucléaire, ou extraits de produits de fission.

Les émissions $\alpha$ et $\beta$ peuvent être accompagnées par un rayonnement $\gamma$, qui est une forme de l'énergie. Le rayonnement $\gamma$ remplace pour les réactions nucléaires la chaleur produite par les réactions exothermiques, et la désintégration nucléaire spontanée peut être comparée à une réaction exothermique, puisqu'aucun apport d'énergie n'est nécessaire pour la faire démarrer.

CHAPITRE XVIII

# LA SÉRIE ÉLECTROCHIMIQUE

La Classification périodique est très commode car elle permet de comparer entre eux des éléments semblables, et de voir se dessiner des tendances parmi les groupes d'éléments. Cependant, il existe deux principales tendances, reconnues par Fajans, qui se combinent pour former une distribution de propriétés quelque peu compliquée. Ce sont : l'effet de la taille de l'atome, et la valeur de la charge de l'ion résultant : les atomes sont normalement de taille croissante; par exemple du lithium au caesium, il y a un fort accroissement. D'un autre côté la charge varie lorsqu'on se déplace le long d'une période : le sodium donne des ions ayant une charge simple, les ions du magnésium ont une double charge, l'aluminium donne des ions de charge 3. Lorsqu'on considère les deux effets à la fois, on obtient approximativement des relations diagonales (voir p. 60 et p. 75). La série électrochimique des éléments est pour certains usages, un meilleur instrument que la classification périodique, mais est basée sur l'observation et, en un certain sens, la commodité, plutôt que sur la structure fondamentale des atomes, qui est sous-jacente à la classification périodique. Les relations entre ces deux systèmes sont une conséquence générale des effets des deux principaux facteurs énoncés ci-dessus. En examinant l'ordre des éléments dans la série électrochimique, il apparaît qu'on commence par remonter le sous-groupe I A, puis le sous-groupe II-A.

Après ces deux sous-groupes, les effets combinés de la taille et de la charge sont plus aléatoires, au fur et à mesure qu'ils deviennent à peu près de même importance. On ne trouve pas ensuite tout le sous-groupe III-A.

Les métaux de transition sont placés relativement bas dans la liste, car leurs atomes sont petits. En fait ils donnent des ions de charge + 2 et dans quelques cas + 3, et + 2 est une faible charge

pour un cathion. Cependant les structures électroniques de ces cathions ne correspondent pas à celle d'un gaz inerte, alors que les cathions de sodium, magnésium ont la structure stable d'un gaz inerte. Il faut en tenir compte et en conséquence la tendance à l'ionisation des métaux de transition est plus faible. Ceci est une autre façon de dire que les métaux de transition ne sont pas fortement électropositifs.

La série électrochimique des éléments est disposée dans l'ordre des propriétés électriques. La tendance d'un métal à l'ionisation est la plus grande en tête de la série, et les éléments sont placés dans un ordre tel, que si nous formons un couple avec un électrolyte et un métal placé en tête de la série, avec un autre métal placé plus bas, la différence du potentiel sera toujours dans le même sens (Al-Zn; Zn-Fe; Fe-Cu; etc...) De plus si les métaux sont voisins dans la série, nous avons une faible différence de potentiel (Zn-Cd), et plus les métaux sont éloignés, plus élevée est la différence de potentiel : Zn-Cu plus grand que Zn-Fe.

L'ordre électrochimique correspond également étroitement à l'ordre de réactivité chimique, et de nombreuses propriétés chimiques varient graduellement lorsque l'on parcourt la série.

Le tableau montre quelques-unes des plus importantes propriétés chimiques qui varient systématiquement le long de la série.

## Utilisation de la série électrochimique

| Nature de l'élément | Réduction-Oxydation | | Action des acides | Élément | Action sur l'eau | Hydroxydes | Carbonates | Halogénures |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fortement réactifs<br>Fortement électropositifs<br>en raison<br>de la grande taille de l'atome | Oxydes très difficilement réduits | Métaux brûlant facilement dans l'air ou l'oxygène<br>Facilité croissante d'oxydation | Attaqués par des acides dilués<br>En général dégagement d'hydrogène | **Césium**<br>**Rubidium**<br>**Potassium**<br>**Sodium**<br>**Lithium**<br>**Baryum**<br>**Strontium**<br>**Calcium** | Décomposent l'eau à froid | Solubles et basiques | Stables sous l'effet de la chaleur<br>Solubles-basiques | Fortement ionisés<br>Non hydrolysés |
| | Facilité croissante de réduction | | | **Magnésium**<br>**Aluminium**<br>**Chrome**<br>**Manganèse**<br>**Zinc**<br>**Cadmium**<br>**Fer**<br>**Cobalt**<br>**Nickel**<br>**Étain**<br>**Plomb** | Décomposent la vapeur facilement<br>Décomposent lentement | Insolubles<br>Certains sont amphotères | Stables<br>Décomposés à temp. élevée<br>Insolubles<br>En général carbonates basiques seulement<br>Facilement décomposés à chaud<br>Insolubles | En général faiblement ionisés<br>Hydrolysés par l'eau ou covalents<br>Volatils |
| Faiblement réactifs<br>Faiblement électropositifs<br>en raison<br>de la petitesse de l'atome | Oxydes facilement réduits | Métaux oxydés superficiellement par chauffage | Attaque par des acides oxydants. Pas d'hydrogène dégagé | **HYDROGÈNE**<br>**Antimoine**<br>**Cuivre**<br>**Mercure**<br>**Argent** | Pas d'action | Ne se forment pas | Seuls Cu et Ag donnent des carbonates<br>Insolubles | |
| | | Pas d'oxydation à l'air | Pas d'action | **Platine**<br>**Or** | | | | |

CHAPITRE XIX

# TABLEAUX DE CONSTANTES PHYSIQUES

Les valeurs correspondant aux diverses propriétés physiques sont importantes non pas tellement en elles-mêmes que par les tendances qu'elles font apparaître au sein d'un groupe, et les comparaisons entre un élément et ses voisins. Les valeurs correspondant à des sources autres que celles utilisées ici peuvent être dans certains cas légèrement différentes.

**Groupe I-sous groupe A**

| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 3 | 11 | 19 | 37 | 55 |
| Masse atomique | 6,94 | 22,992 | 39,102 | 85,48 | 132,92 |
| Structure atomique | 2.1 | 2.8.1 | 2.8.8.1 | 2.8.18. 8.1 | 2.8.18. 18.8.1 |
| Densité (g/cm³) | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,90 |
| Température de fusion (°C) | 180 | 98 | 63 | 39 | 28,5 |
| Température d'ébullition (°C) | 1330 | 890 | 760 | 700 | 685 |
| Volume atomique | 13 | 23,5 | 45,4 | 55,8 | 70 |
| Rayon atomique (Å) | 1,34 | 1,54 | 1,96 | 2,11 | 2,25 |
| Rayon ionique (Å) | 0,6 | 0,95 | 1,33 | 1,48 | 1,69 |
| Mobilité ionique | 33,5 | 43,4 | 64,6 | 67,3 | 68 |
| Hydratation des sels % | 76 | 74 | 23 | 3 | 3 |
| Potentiel d'ionisation gazeuse | 5,36 | 5,14 | 4,34 | 4,18 | 3,89 |

Les chiffres correspondant aux points de fusion et d'ébullition montrent une progression ordonnée, décroissant du Li au Cs, tandis qu'augmente la taille de l'atome. Les forces interatomiques doivent diminuer quand la dimension augmente. Le volume atomique et les rayons atomique et ionique illustrent l'accroissement de taille en allant de Li à Cs. Avec cette augmentation de tailles des atomes de métaux monovalents, nous voyons s'appliquer seule la règle de Fajans concernant la dimension. La facilité croissante des passages $M \rightarrow M^+$ est illustrée par la diminution du potentiel d'ionisation gazeuse. Cependant l'énergie d'hydratation décroît lorsqu'augmente la taille de l'ion et ceci est indiqué par le nombre décroissant de sels hydratés, pris sur environ 30 sels courants.

L'ion $Li^+$ est fortement hydraté et ceci fait plus que compenser la faible taille de l'ion anhydre de sorte que la mobilité de $Li^+$ ainsi d'ailleurs que $Na^+$, en solution est en fait inférieure à celle de $K^+$. Les mobilités de $K^+$, $Rb^+$ et $Cs^+$ sont à peu près les mêmes, puisque les différences de dimension des ions anhydres sont ici compensées par une tendance à l'hydratation moins forte et toujours en diminution.

**Groupe I-sous-groupe B**

| | Cu | Ag | Au |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 29 | 47 | 79 |
| Masse atomique | 63,54 | 107,88 | 197,0 |
| Structure atomique | 2.8.18.1 | 2.8.18.18.1 | 2.8.18.32.18.1 |
| Masse volumique ($g/cm^3$) | 8,92 | 10,50 | 19,3 |
| Température de fusion (°C) | 1 083 | 960 | 1 063 |
| Température d'ébullition (°C) | 2 580 | 2 180 | 2 700 |
| Volume atomique | 7,1 | 10,3 | 10,2 |
| Rayon atomique (Å) | 1,17 | 1,34 | 1,34 |
| Rayon ionique (Å) | 0,96 | 1,26 | (1,37) |
| Mobilité ionique | | 54 | — |
| Potentiel d'ionisation gazeuse | 7,72 | 7,57 | 9,22 |

Ici nous avons des atomes compacts de densités élevées et croissantes. L'atome d'argent n'est qu'un peu plus grand que celui du cuivre, et l'atome d'or est sensiblement de même dimension que celui de l'argent. Ceci signifie que les électrons ne sont pas très facilement arrachés aux atomes. Ces métaux ne sont pas fortement électropositifs. En fait leur électropositivité décroît lorsque croît le numéro atomique.

Le passage de M à $M^+$ n'entraîne pas une diminution de dimension importante, contrairement à ce qui se passe dans le cas des métaux alcalins. Alors que l'ion de cuivre cuivrique est fortement hydraté, l'ion d'argent $Ag^+$ ne l'est pas. Nous ne pouvons pas directement les comparer en raison de leur différence de charge.

**Groupe II-sous-groupe A**

| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 4 | 12 | 20 | 38 | 56 |
| Masse atomique | 9,012 | 24,31 | 40,08 | 87,62 | 137,34 |
| Structure atomique | 2.2 | 2.8.2 | 2.8.8.2 | 2.8.18. 8.2 | 2.8.18. 18.8.2 |
| Masse volumique ($g/cm^3$) | 1,86 | 1,75 | 1,55 | 2,6 | 3,6 |
| Température de fusion (°C) | 1 280 | 650 | 850 | 800 | 850 |
| Température d'ébullition (°C) | 1 500 | 1 110 | 1 440 | 1 370 | 1 540 |
| Volume atomique | 4,85 | 14,0 | 26,1 | 34,0 | 38,3 |
| Rayon atomique (Å) | 0,89 | 1,36 | 1,74 | 1,91 | 1,98 |
| Rayon ionique (Å) | 0,31 | 0,65 | 0,99 | 1,13 | 1,35 |
| Mobilité ionique | 30 | 55,5 | 59,8 | 59,8 | 64,2 |
| Hydratation des sels (%) | 80 | 88 | 76 | 78 | 61 |
| Potentiel d'ionisation | 18,21 | 15,03 | 11,87 | 10,98 | 9,95 |

## Groupe II-sous-groupe B

| | Be | Zn | Cd | Hg |
|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 4 | 30 | 48 | 80 |
| Masse atomique | 9,012 | 65,37 | 112,4 | 200,59 |
| Structure atomique | 2.2 | 2.8.18.2 | 2.8.18.18.2 | 2.8.18.32.18.2 |
| Masse volumique ($g/cm^3$) | 1,86 | 7,1 | 8,6 | 13,6 |
| Température de fusion (°C) | 1 280 | 419 | 321 | — 39 |
| Température d'ébullition (°C) | 1 500 | 910 | 770 | 357 |
| Volume atomique | 4,85 | 9,2 | 13,0 | 14,0 |
| Rayon atomique (Å) | 0,89 | 1,25 | 1,41 | 1,44 |
| Rayon ionique (Å) | 0,31 | 0,74 | 0,97 | 1,10 |
| Hydratation des sels (%) | 80 | 100 | 85 | 4,0 |
| Potentiel d'ionisation (eV) | 18,21 | 17,89 | 16,84 | 18,65 |

Les chiffres mettent en évidence les différences entre le béryllium et les métaux alcalino-terreux, aussi bien que les ressemblances entre le béryllium et le zinc. Celles-ci sont surtout dues au fait que l'atome de zinc est considérablement plus petit que celui de magnésium, bien que nettement plus lourd. Cette différence de taille explique la plus grande basicité de l'oxyde de magnésium comparé à l'oxyde de zinc ou de béryllium, et rapproche ces deux derniers métaux.

Les étroites relations existant entre le magnésium et les alcalino-terreux deviennent apparentes et sont largement semblables à celles des métaux alcalins. Il faut noter, par exemple, que la mobilité ionique s'élève de nouveau en allant du magnésium au baryum, bien que moins fortement, en raison de la plus grande hydratation des ions légers comparés aux ions lourds. Les sels de baryum sont moins hydratés que les sels de calcium et sont rarement déliquescents.

**Groupe III-sous-groupe A**

| | Al | Sc | Y | La | Ac |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 13 | 21 | 39 | 57 | 89 |
| Masse atomique | 26,982 | 44,956 | 88,905 | 138,91 | 227 |
| Structure atomique | 2.8.3 | 2.8.8.3 | 2.8.18.8.3 | 2.8.18.18.8.3 | 2.8.18.32.18.8.3 |
| Masse vol. (g/cm$^3$) | 2,7 | 2,5 | 5,5 | 6,2 | |
| Temp. de fusion (°C) | 660 | 1 420 | 1 500 | 920 | |
| Temp. d'ébullition (°C) | 2 500 | 2 480 | 3 200 | 3 300 | |
| Volume atomique | 10,0 | 18,0 | 16,2 | 22,4 | |
| Rayon atomique (Å) | 1,25 | 1,44 | 1,62 | 1,69 | |
| Rayon ionique (Å) (3+) | 0,50 | 0,68 | 0,90 | 1,06 | 1,11 |
| (3$^e$) Potentiel d'ionisation (eV) | 28,44 | 24,8 | 20,5 | 19,17 | |

**Groupe III-sous-groupe B**

| | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 5 | 13 | 31 | 49 | 81 |
| Masse atomique | 10,811 | 26,982 | 69,72 | 114,82 | 204,37 |
| Structure atomique | 2.3 | 2.8.3 | 2.8.18.3 | 2.8.18.18.3 | 2.8.18.32.18.3 |
| Masse vol. (g/cm$^3$) | 2,4 | 2,7 | 5,93 | 7,29 | 11,85 |
| Temp. de fusion (°C) | 2 300 | 660 | 29,8 | 156 | 449 |
| Temp. d'ébullition (°C) | 2 550 | 2 500 | 2 100 | 2 070 | 1 390 |
| Volume atomique | 4,4 | 10,0 | 11,8 | 15,7 | 17,25 |
| Rayon atomique (Å) | 0,80 | 1,25 | 1,25 | 1,50 | 1,55 |
| Rayon ionique (Å) (3+) | — | 0,50 | 0,62 | 0,81 | 0,95 |
| (1$^{er}$) Potentiel d'ionisation (eV) | 8,3 | 5,95 | 6,0 | 5,8 | 6,1 |
| (3$^e$) Potentiel d'ionisation | 37,92 | 28,44 | 30,6 | 27,9 | 29,7 |

Au sein du sous-groupe III-B, nous trouvons le processus d'ionisation avec la valence du groupe moins deux, mettant en œuvre une paire inerte. Ceci est un trait caractéristique de la chimie du thallium.

La notion de rayon ionique n'a que peu de sens pour ces métaux et ceux des groupes suivants, puisque des ions comportant des charges aussi élevées sont rares ou même n'existent pas, en raison de l'importance des potentiels d'ionisation (pour le 4$^e$ électron).

## Groupe IV-sous-groupe A

| | Ti | Zr | Hf |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 22 | 40 | 72 |
| Masse atomique | 47,90 | 91,22 | 178,49 |
| Structure atomique | 2.8.10.2 | 2.8.18.10.2 | 2.8.18.32.10.2 |
| Masse volumique (g/cm³) | 4,50 | 6,53 | 13,07 |
| Température de fusion (°C) | 1 725 | 1 860 | 2 200 |
| Température d'ébullition (°C) | 3 260 | 4 750 | — |
| Volume atomique | 10,64 | 14,0 | 13,7 |
| Rayon atomique (Å) | 1,32 | 1,45 | 1,44 |
| (4e) Potentiel d'ionisation (eV) | 43,24 | 33,8 | — |

## Groupe IV-sous-groupe B

| | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 6 | 14 | 32 | 50 | 82 |
| Masse atomique | 12,011 | 28,086 | 72,59 | 118,69 | 207,19 |
| Structure atomique | 2.4 | 2.8.4 | 2.8.18.4 | 2.8.18. 18.4 | 2.8.18.32. 18.4 |
| Masse vol. (g/cm³) | 3,5[1] 2,25[2] | 2,49 | 5,36 | 7,3 | 11,3 |
| Temp. de fusion (°C) | 3 500 | 1 400 | 960 | 230 | 327 |
| Temp. d'ébullition (°C) | — | 2 300 | 2 700 | 2 360 | 1 750 |
| Volume atomique | 3,4[1] 5,3[2] | 11,4 | 13,6 | 16,2 | 18,3 |
| Rayon atomique (Å) | 0,77 | 1,17 | 1,22 | 1,41 | 1,54 |
| Rayon ionique ($M^{2+}$) | | | | | 1,32 |
| (2e) Potentiel d'ionisation (eV) | — | — | 15,86 | 14,5 | 14,96 |

[1] Diamant. [2] Graphite (les autres éléments présentent aussi des allotropies).

La ressemblance de taille étroite entre les atomes de zirconium et d'hafnium due à la contraction des lanthanides, apparaît à la lecture des valeurs des volumes atomiques et des rayons atomiques.

Dans le sous-groupe IV-B nous trouvons la continuation du comportement de paire inerte, en particulier pour l'étain et le plomb.

## Groupe V-sous-groupe A

| | V | Nb | Ta |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 23 | 41 | 73 |
| Masse atomique | 50,942 | 92,906 | 180,948 |
| Structure atomique | 2.8.11.2 | 2.8.18.11.2 | 2.8.18.32.11.2 |
| Masse volumique (g/cm³) | 5,96 | 8,4 | 16,6 |
| Température de fusion (°C) | 1 700 | 2 400 | 2 850 |
| Volume atomique | 8,4 | 10,8 | 10,9 |
| Rayon atomique (Å) | 1,22 | 1,34 | 1,34 |

Les points d'ébullition sont très élevés et n'ont pas été déterminés avec précision. Comme dans le sous-groupe IV-A, le second et le troisième élément se ressemblent étroitement par la taille de leurs atomes et leurs propriétés chimiques. Cette conséquence de la contraction des lanthanides est une propriété générale des éléments de transition.

## Groupe V-sous-groupe B

| | N | P | As | Sb | Bi |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 7 | 15 | 33 | 51 | 83 |
| Masse atomique | 14,0067 | 30,974 | 74,922 | 121,75 | 208,98 |
| Structure atomique | 2.5 | 2.8.5 | 2.8.18.5 | 2.8.18.18.5 | 2.8.18.32.18.5 |
| Masse vol. (g/cm³) | 1,03 | 1,83 | 5,7 | 6,6 | 9,8 |
| Temp. de fusion (°C) | − 210 | 16,96 | (subl.) | 630 | 270 |
| Temp. d'ébullition (°C) | − 196 | 287 | 616 | 1 440 | 1 420 |
| Volume atomique | 13,65 | 16,96 | 13,3 | 18,5 | 21,3 |
| Rayon atomique (Å) | 0,74 | 1,1 | 1,21 | 1,41 | 1,52 |
| Rayon ionique ($M^{3+}$) | — | — | — | 0,90 | 1,20 |
| Électronégativité (Pauling) | 3,0 | 2,1 | 2,0 | 1,8 | 1,8 |

L'échelle d'électronégativité a été pour la première fois établie par Pauling sur une base quelque peu arbitraire. Elle compare les attractions relatives des éléments pour les électrons (voir p. 75). Cette série d'éléments a une électronégativité décroissante lorsque croît le numéro atomique. En raison de la paire inerte comme dans plusieurs autres sous-groupes B, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth présentent la valence 3.

**Groupe VI-sous-groupe A**

| | Cr | Mo | W |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 24 | 42 | 74 |
| Masse atomique | 51,996 | 95,94 | 183,85 |
| Structure atomique | 2.8.13.1 | 2.8.18.13.1 | 2.8.18.32.12.2 |
| Masse volumique (g/cm$^3$) | 7,1 | 10,4 | 19,3 |
| Température de fusion (°C) | 1920 | 2600 | 3400 |
| Volume atomique | 7,3 | 9,4 | 9,5 |
| Rayon atomique (Å) | 1,17 | 1,29 | 1,30 |

De nouveau les points d'ébullition sont très élevés. Les points de fusion et d'ébullition atteignent des maxima pour chaque période dans les groupes de transition médians V et VI. Les atomes sont compacts, de faibles tailles, étant de densités élevées.

## Groupe VI-sous-groupe B

| | O | S | Se | Te | Po |
|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 8 | 16 | 34 | 52 | 84 |
| Masse atomique | 15,9994 | 32,064 | 78,96 | 127,60 | 210 |
| Structure atomique | 2.6 | 2.8.6 | 2.8.18.6 | 2.8.18.18.6 | 2.8.18.32.18.6 |
| Masse volumique (g/cm$^3$) | 1,27 | 2,06 | 4,8 | 6,2 | 9,5 |
| Température de fusion (°C) | — 219 | 115 | 217 | 450 | 250 |
| Température d'ébullition (°C) | — 183 | 445 | 685 | 1 400 | 960 |
| Volume atomique | 12,6 | 15,6 | 16,5 | 20,2 | 22,2 |
| Rayon atomique (Å) | 0,74 | 1,04 | 1,17 | 1,37 | 1,64 |
| Rayon ionique ($M^{2-}$) | 1,40 | 1,85 | 1,98 | 1,21 | |
| Électronégativité | 3,5 | 2,5 | 2,4 | 2,1 | |

L'électronégativité de ces éléments est supérieure à celle des éléments du groupe V et à nouveau décroît lorsque le numéro atomique s'élève. Ils forment des anions simples, qui sont considérablement plus grands que les atomes neutres covalents.

## Groupe VII-sous-groupe A

| | Mn | Tc | Re |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 25 | 43 | 75 |
| Masse atomique | 54,938 | 99 | 186,2 |
| Structure atomique | 2.8.13.2 | 2.8.18.13.2 | 2.8.18.32.13.2 |
| Masse volumique (g/cm$^3$) | 7,4 | 11,5 | 20,5 |
| Température de fusion (°C) | 1 260 | — | 3 170 |
| Volume atomique | 7,4 | 8,6 | 8,8 |
| Rayon atomique (Å) | 1,17 | — | 1,28 |

## Groupe VII-sous-groupe B

| | F | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 9 | 17 | 35 | 53 |
| Masse atomique | 18,998 | 35,453 | 79,909 | 126,904 |
| Structure atomique | 2.7 | 2.8.7 | 2.8.18.7 | 2.8.18.18.7 |
| Masse volumique (g/cm³) | 1,11 | 1,56 | 3,12 | 4,93 |
| Température de fusion (°C) | − 233 | − 102 | − 7 | 113 |
| Température d'ébullition (°C) | − 188 | − 35 | 59 | 183 |
| Volume atomique | 17,1 | 18,7 | 23,5 | 25,7 |
| Rayon atomique (Å) | 0,72 | 0,99 | 1,14 | 1,33 |
| Rayon ionique ($M^-$) | 1,36 | 1,81 | 1,95 | 2,16 |
| Électronégativité | 4,0 | 3,0 | 2,8 | 2,5 |
| Mobilité ionique | 46,6 | 65,5 | 67,6 | 66,5 |

Ces chiffres montrent que des relations semblables existent au sein des groupes VII et VI, mais les halogènes sont plus électronégatifs.

## Groupe VIII

| | Fe | Co | Ni |
|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 26 | 27 | 28 |
| Masse atomique | 55,847 | 58,933 | 58,71 |
| Structure atomique | 2.8.14.2 | 2.8.15.2 | 2.8.16.2 |
| Masse volumique (g/cm³) | 7,9 | 8,7 | 8,9 |
| Température de fusion (°C) | 1 535 | 1 480 | 1 450 |
| Température d'ébullition (°C) | 2 890 | 2 880 | 2 840 |
| Volume atomique | 7,1 | 6,7 | 6,7 |
| Rayon atomique (Å) | 1,16 | 1,16 | 1,15 |
| Rayon ionique ($M^{2+}$) (Å) | 0,83 | 0,82 | 0,78 |

On peut voir que ces éléments se ressemblent étroitement par leurs propriétés physiques.

| | Ru | Os | Rh | Ir | Pd | Pt |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Numéro atomique | 44 | 76 | 45 | 77 | 36 | 78 |
| Masse atomique | 101,07 | 190,2 | 102,91 | 194,2 | 106,4 | 195,09 |
| Structure atomique | 2.8.18. 15.1 | 2.8.18. 32.14.2 | 2.8.18. 16.1 | 2.8.18. 32.17 | 2.8.18. 18 | 2.8.18. 32.17.1 |
| Masse volumique ($g/cm^3$) | 12,2 | 22,5 | 12,4 | 22,4 | 11,9 | 21,4 |
| Température de fusion (°C) | 2 500 | 2 700 | 1 970 | 2 450 | 1 560 | 1 770 |
| Volume atomique | 8,6 | 8,5 | 8,8 | 8,6 | 9,0 | 9,1 |
| Rayon atomique (Å) | 1,24 | 1,26 | 1,25 | 1,26 | 1,28 | 1,29 |

De nouveau ces six éléments se ressemblent par leurs propriétés physiques. En particulier leurs dimensions sont toutes très semblables. Ces atomes très petits ne perdent pas facilement d'électrons, et leurs composés sont covalents.

ANNEXE I

# LA POSITION DE L'HYDROGÈNE DANS LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE

De temps en temps ont eu lieu des discussions concernant la place à donner à l'hydrogène dans la classification périodique. Deux positions lui ont été fréquemment attribuées : au-dessus des métaux alcalins et au-dessus des halogènes.

Un examen plus approfondi montre que les ressemblances aussi bien aux éléments du groupe I qu'à ceux du groupe VII sont quelque peu superficielles, comme on peut sans doute s'y attendre étant données les différences très importantes existant entre les deux groupes.

L'hydrogène a en commun avec les métaux alcalins sa monovalence et sa faculté de former des cathions; mais, à la différence de $Na^+$ etc..., $H^+$ n'existe que sous forme de solution : $H_2O \rightarrow H^+$ ou $H_3O^+$, et HCl est physiquement très différent de NaCl. Les structures des atomes paraissent très semblables, chacun ayant un électron sur la couche externe. Cependant seul l'atome d'hydrogène a un électron sans couches internes, ce qui explique pourquoi $H^+$ n'a pas d'existence propre et pourquoi l'hydrogène est beaucoup moins électropositif que le lithium.

De même l'hydrogène partage avec les halogènes la faculté de donner des anions monovalents, ainsi que l'atomicité de la molécule covalente de ces éléments. HCl, HBr, etc... sont, par leurs propriétés physiques, intermédiaires entre $H_2$ et les molécules d'halogène correspondantes. Cependant $H^-$ ne peut exister dans l'eau puisque $H_2$ se forme immédiatement et qu'il n'y a pas de stabilisation provoquée par la mise en solution. En tout cas, l'hydrogène a une affinité pour les électrons bien plus faible que les halogènes, de sorte que $H^-$ est beaucoup moins fréquent que $Cl^-$, $Br^-$. Il n'existe qu'une ressemblance superficielle entre $OH^-$ et $OCl^-$.

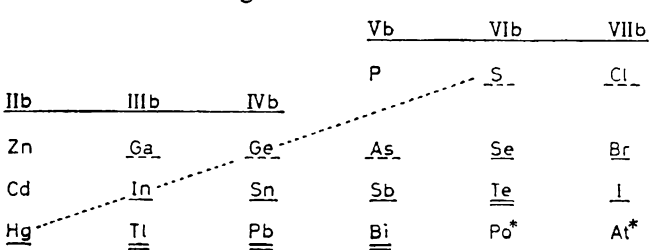
Il ne manque qu'un électron à l'atome d'hydrogène pour avoir une structure de gaz rare. Cependant $H^-$ comporte deux électrons pour un seul proton. Ce rapport est plus élevé que pour tout autre anion. Le résultat est une structure instable.

Par ses propriétés thermodynamiques : énergie d'ionisation, affinité pour les électrons, l'hydrogène présente une grande ressemblance avec le carbone et les autres éléments du groupe IV. Ceci apparaît en chimie organique, car la liaison C—H a une polarité plus faible que toute autre liaison entre le carbone et un autre élément. On peut bien sûr remarquer que dans les atomes d'hydrogène la première couche est à moitié complète et que pour le carbone la seconde couche est dans le même état. Il y a par conséquent autant de raison de disposer l'hydrogène au-dessus du groupe IV que du groupe I ou VII. Aucune place n'est entièrement satisfaisante.

ANNEXE II

# LA PAIRE INERTE D'ÉLECTRONS

La « paire inerte » est une paire d'électrons situés sur la couche externe de l'atome, qui ne fait pas partie d'un octet complet et qui n'est pas utilisée dans les relations de valence. L'azote a 5 électrons, et dans ses composés tricovalents comme $NH_3$, il existe une paire d'électrons non utilisés. Cependant ils font partie de l'octet et sont appelés « paire non mise en commun ». Il ne s'agit pas là de la paire inerte; celle-ci est surtout rencontrée parmi certains éléments lourds et son résultat le plus clair est de provoquer une valence inférieure de deux unités à la valence du groupe. Le Thallium qui appartient au groupe III-B peut être trivalent, mais donne des composés monovalents stables. L'étain et le plomb, tous deux dans le groupe IV-B, présentent des électrovalences de 2 et 4. La bivalence est prédominante dans le cas du plomb. Le bismuth, du groupe V-B, est surtout trivalent, etc... La paire inerte se rencontre dans les derniers sous-groupes B, dans la dernière période (II-B, Hg : non réactivité, valence effective 0) et ensuite dans les premières périodes lorsque le numéro du groupe s'accroît; la forme obtenue est grossièrement un triangle.



Le soufre et le chlore sont considérés comme présentant un comportement de paire inerte. Dans leur cas la paire d'électrons vient en plus de l'octet complet : le soufre tétracovalent avec 8 électrons mis en commun et deux non en commun, le chlore tricovalent comme dans $ClF_3$ avec 6 mis en commun et quatre non partagés.

On pense que la paire inerte est constituée d'électrons *s*, mais il est difficile d'expliquer la forme du tableau d'apparition précédent. On pourrait s'attendre à rencontrer ce phénomène parmi les éléments lourds qui tendent à être peu réactifs, plus nobles. De plus il est plus habituel pour des atomes de perdre des électrons que d'en gagner, et plus facile d'en perdre un petit nombre qu'un grand nombre. Le bismuth avec la valence 3 est de nature nettement métallique.

Les éléments situés dans les sous-groupes A ont des structures électroniques ayant une armature de gaz rares, que ne possèdent pas les éléments des sous-groupes B. Dans ce dernier cas l'avant-dernière couche contient 18 électrons. Bien que 18 électrons correspondent à une configuration stable, ils ne sont pas fréquemment rencontrés sur une couche externe et sont apparemment rarement stables dans ces conditions. La structure de l'atome de bismuth par exemple est 2,8,18,32,18,5. L'ion $Bi^{+3}$ est par conséquent 2,8,18,32,18,2. Ceci représente une distribution d'électrons plus symétrique que celle comportant une couche externe de 18 électrons, et les arrangements électroniques présentent fréquemment un haut degré de symétrie. Les deux électrons de la couche externe étayent l'avant-dernier groupe de 18. Des considérations analogues s'appliquent à tous les autres éléments des sous-groupes B.

ANNEXE III

# RELATIONS PAR PÉRIODES ENTRE LES DIMENSIONS ATOMIQUES ET IONIQUES

Les règles de Fajans (voir p. 60) relient la facilité de formation d'un ion principalement à sa taille et à sa charge. La courbe de la figure 6 montre clairement la variation périodique de dimension des atomes et des ions qui peuvent être formés à partir d'eux.

Il faut remarquer que les cathions sont toujours plus petits que les atomes neutres dont ils proviennent, alors que les anions sont plus grands. Lothar Meyer fut le premier à remarquer cette périodicité de taille à peu près au moment où Mendeleieff observait la périodicité d'autres propriétés (voir p. 55 la courbe des volumes atomiques de Lothar Meyer). Ses idées furent éclipsées par celles de Mendeleieff, mais les relations de taille ont maintenant une importance croissante pour les considérations de valence et de structure cristalline.

Comme actuellement on peut disposer de valeurs exactes précises des dimensions atomiques et ioniques, il est courant de remplacer selon le cas le concept de volume atomique par celui de rayon atomique ou ionique. Cependant les conclusions basées sur le volume atomique restent valables. En tenant compte du volume de la sphère, $v = \frac{4}{3}\pi r^3$, les chiffres sont semblables qu'on utilise le volume ou le rayon atomique.

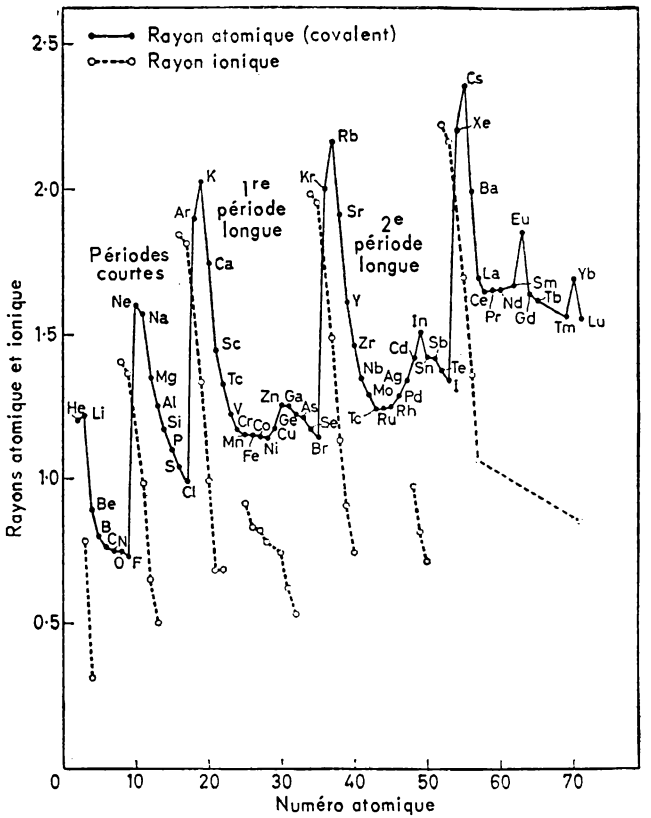



FIG. 6. — Dimensions atomique et ionique.

ANNEXE IV

# LES CHLORURES DE QUELQUES ÉLÉMENTS

Les points de fusion et, entre parenthèses, les conductivités équivalentes à l'état fondu sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| LiCl<br>610 °C<br>(166) | $BeCl_2$<br>404 °C<br>(0,086) | $BCl_3$<br>− 107 °C<br>(0) | $CCl_4$<br>− 23 °C<br>(0) | − |
| NaCl<br>808 °C<br>(133) | $MgCl_2$<br>715 °C<br>(29) | $AlCl_3$<br>(subl.) 183 °C<br>($1{,}5 \times 10^{5-}$) | $SiCl_4$<br>− 70 °C<br>(0) | $PCl_5$<br>148 °C<br>0 |
| KCl<br>772 °C<br>(103) | $CaCl_2$<br>782 °C<br>(56) | $ScCl_3$<br>960 °C<br>(15) | $TiCl_4$<br>− 23 °C<br>(0) | − |
| RbCl<br>717 °C<br>(78) | $SrCl_2$<br>875 °C<br>(56) | $YCl_3$<br>700 °C<br>(9,5) | $ZrCl_4$<br>335 °C (subl.)<br>(−) | $NbCl_5$<br>194 °C<br>($2 \times 10^{-7}$) |
| CsCl<br>645 °C<br>(67) | $BaCl_2$<br>960 °C<br>(65) | $LaCl_3$<br>870 °C<br>(29) | $HfCl_4$<br>317 °C (subl.)<br>(−) | $TaCl_5$<br>211 °C<br>($3 \times 10^{-7}$) |

La valeur de 500 °C pour le point de fusion d'un chlorure est considérée comme la limite entre l'électrovalent (au-dessus) et le covalent (au-dessous); la validité de cette limite est illustrée par les conductivités à l'état fondu. La ligne accentuée sépare les deux catégories de chlorures. Sa forme grossièrement diagonale est une conséquence naturelle des deux règles de Fajans.

# INDEX


Abondance des éléments, 84.
Absorption des neutrons, 64.
Actinium, 13, 15.
Actinides, 15, 81.
Affinité électronique, 57, 66.
Alcalins (métaux), 2, 93, 104.
Alcalins (composés des métaux), 2.
Alcalino-terreux (métaux), 7, 95.
Alcalino-terreux (composés des métaux), 8.
Allotropie, 25, 33.
Aluminium, 13, 14, 61, 97.
Americium, 83.
Antimoine, 27, 100.
Argent, 4.
Argon, 51.
Arsenic, 25, 100.
Astate, 42.
Azote, 24, 100.

Baryum, 7.
Béryllium, 9, 61, 95.
Bismuth, 24, 100, 107.
BOHR, 54.
Bore, 15, 61.
Brome, 40, 102.

Cadmium, 9, 96.
Cæsium, 1.
Calcium, 7.
Carbone, 19, 98.
CARTLEDGE, 62.
Catalytique (activité), 78.
Chlore, 40, 102, 107.
Chlorures, 110.
Chrome, 37, 100.
Clathrates, 52.
Cobalt, 46, 102.
Complexes (formation de), 6, 8, 11, 14, 23, 73, 79.
Conductivité, 110.
Constante diélectrique, 34.
Contraction des lanthanides, 6, 15, 21, 37, 59.
Coordinence, 67.
Covalence, 66.

Densité, 55.
Déplacement (loi du), 87.

Eau, 33, 34.
Échange d'ion, 82.
Électron, 57, 63, 87.
Électronégativité, 75.
Électropositivité, 73, 85.
Émanation, 52.
Étain, 19, 98, 106.

Fajans (Règles de), 3, 33, 55, 60, 62, 78, 108.
Fer, 46, 102.
Fluor, 40, 102.

Gallium, 16, 97.
Gaz inertes, 51.
Germanium, 19, 98.
GOLDSCHMIDT, 85.
Grignard (réactifs de), 8, 9.

Hafnium, 21, 98.
Halogènes, 40, 102, 104.
Hélium, 51.
Heteropoly (acides), 28, 38.
Hydratation, 3, 8, 11, 73, 94.
Hydrogène, 104.
Hydrolyse en solution, 8, 14, 74.

Indium, 16, 97.
Iode, 40, 102.
Iridium, 49, 103.
Isomorphisme, 86.
Isopoly (acides), 30, 38.

Krypton, 51.

Lanthane, 14, 97.
Lanthanides, 14, 59.

Lithium, 2, 93.
Loi du nombre pair, 88.
Lutécium, 14.

Magnésium, 7, 56, 95.
Manganèse, 43, 101.
MENDELEIEFF, 55.
Mercure, 9, 96.
Métaux ferreux, 46.
Métaux nobles, 4.
MEYER (Lothar), 55, 78.
Mobilité ionique, 3.
Molybdène, 37, 100.
Moment dipolaire, 42.

Néon, 51.
Neptunium, 80.
Neutron, 62.
Neutron-proton (rapport), 88.
Nickel, 46, 102.
Niobium, 29, 99.
Niveau d'énergie, 77, 83.
Nobelium, 82.

Or, 4.
Orbite électronique, 77.
Osmium, 46, 103.
Oxygène, 33, 101.

Paire inerte d'électrons, 12, 17, 20, 36, 107.
Palladium, 46, 103.
Paramagnétisme, 78.
Particule α, 87.
Particule β, 87.
PAULING, 75.
Périodicité, 55.
Phosphore, 24, 100.
Photo-émission, 2.
Platine, 46, 103.
Plomb, 19, 98, 107.
Plutonium, 80.
Point de fusion, 55, 110.
Potassium, 2, 93.
Potentiel d'électrode, 12.
Potentiel ionique, 62.
Potentiel d'ionisation, 12, 57, 72.
Proton, 63.

Radioactivité, 87.
Radium, 7.
Radon, 52.
RAYLEIG, 51.
Rayon atomique, 93, 108.
Rayon ionique, 93, 108.
Relations diagonales, 9, 58, 60.
Rhénium, 43, 101.
Rhodium, 46, 103.
Rubidium, 1, 93.
RUSSEL, 87.
Ruthénium, 46, 103.

Sels des oxacides, 73.
Scandium, 14, 97.
SEABORG, 80.
Sélénium, 33, 101.
Série électrochimique, 91.
SIDGWICK, 46.
Silicium, 19, 61, 98.
SODDY, 87.
Sodium, 1, 93.
Solubilité, 85.
Soufre, 33, 101.
Spectre de flamme, 4.
Spin, 65.
Strontium, 9, 95.
Structure des atomes, 63.

Tables de constantes physiques, 93.
Tantale, 29, 99.
Technetium, 43, 101.
Tellure, 33, 101.
Thallium, 14, 97, 107.
Titane, 21, 98.
Transition (propriétés de), 5, 30, 31, 76.
Transition (Éléments de — intérieure), 15, 58.
Transuraniens, 81.
Tungstène, 37, 100.

Valence, 56, 65, 66.
Valence variable, 57.
Vanadium, 29, 99.
Volatilité, 85.
Volume atomique, 2, 4, 9, 55, 93.

Xénon, 51.

Yttrium, 14, 97.

Zinc, 9, 96.
Zirconium, 21, 98.

IMPRIMERIE NOUVELLE, ORLÉANS (O.P.I.A.C.L. 31.0427). — 5445-12/1966.
Dépôt légal : n° 5231 (4e trimestre 1966).
*Imprimé en France.*

# CHIMIE GÉNÉRALE

## Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne

PAR **L. PAULING**

750 pages 16 × 25, avec 147 figures et 1 planche hors texte en couleurs.
*2e édition.* Nouveau tirage 1966. Broché sous jaquette ..... **36** F
Relié toile sous jaquette ..... **42** F

---

# CHIMIE PHYSIQUE

PAR **W. J. MOORE**

1022 pages 16 × 25, avec 338 figures. *2e édition.* 1965.
Relié toile sous jaquette ..... **96** F

---

# CHIMIE THÉORIQUE

PAR **A. JULG**

394 pages 16 × 25. 1964. Broché ..... **29** F
Relié toile sous jaquette ..... **36** F

*Primé par le Cercle de la Librairie parmi les cinquante meilleurs livres de l'année 1964*

---

# ATOME, LIAISON, RÉACTION

**Introduction concrète aux bases théoriques**

PAR **A. STIEGER**

144 pages 16 × 25, avec 42 figures. 1966. Broché ..... **19** F

---

**DUNOD** ÉDITEUR, 92, RUE BONAPARTE, PARIS-6e-326-99-15